Über die quantitative Bestimmung des Phosphorwasserstoffes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde eingereicht bei der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

von

Walter Haase

aus **Frankenberg** i. Sa.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Hantzsch.**

Leipzig, den 5. Juni 1914.

Der Procancellar.

Kirchner.

Meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7
II. Experimenteller Teil 11
A. Allgemeines 11
1. Darstellung und Aufbewahrung des Gases. Prüfung auf Verunreinigungen 11
2. Ausführung der Analysen 16
B. Untersuchung verschiedener Reagentien auf ihre Verwendbarkeit zur gasvolumetrischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff 17
1. Halogene 20
2. Halogensauerstoffsäuren 24
3. Silbersalze 28
4. Quecksilbersalze 30
5. Kupfersalze 32
6. Eisensalze 36
7. Verschiedene Reagentien 36
C. Untersuchung verschiedener Reagentien auf ihre Verwendbarkeit zur maßanalytischen und gewichtsanalytischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff 39
1. Halogene 40
2. Halogensauerstoffsäuren 57
3. Silbersalze 64
4. Quecksilbersalze 77
5. Kupfersalze 83
6. Kaliumpermanganat 84
D. Zusammenfassung 87

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547001_0048

I. Einleitung.

Die in der chemischen Literatur vorhandenen Angaben über die Reaktionen des nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes, die zu seiner Bestimmung benutzt werden können, sind nicht sehr zahlreich und liegen zum Teil sehr weit zurück. So stammen beispielsweise die entsprechenden Veröffentlichungen von H. Rose aus den Jahren 1826—1839. Neuere Untersuchungen, die zum Teil auch schon fast 30 Jahre alt sind, erwähnen mit wenig Ausnahmen das Gas nur nebenbei, z. B. als Verunreinigung anderer Gase, besonders des Acetylens, wobei Phosphorwasserstoff von untergeordneter Bedeutung ist und aus diesem Grunde sehr kurz behandelt wird.

Zur quantitativen Absorption des Gases wird von C. Willgerodt[1] Bromwasser und von G. Lunge und E. Cedercreutz[2] Natriumhypochloritlösung empfohlen, die beim bloßen Durchleiten allen Phosphorwasserstoff zurückhalten sollen. Weiter schlägt J. Riban[3] Kupferchlorür vor, das sich besser bewähren soll, als das von A. Joannis[4] bevorzugte Kupfersulfat, und schließlich geben W. Hempel und L. Kahl[5] schwefelsaures Kupfersulfat als bestes Trennungsmittel des Phosphorwasserstoffs von Acetylen an. Außer diesen, auch sonst häufig angewandten Absorptionsmitteln ist von H. Rose[6] und später von P. Kulisch[7] das Verhalten

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **28** (1895) 2107.
[2] Ztschr. f. angew. Chem. **11** (1897) 651.
[3] Comptes rendus **88** (1879) 581, **128** (1899) 1452.
[4] Comptes rendus **128** (1899) 1322.
[5] Ztschr. f. angew. Chem. **12** (1898) 53.
[6] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.
[7] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.

des Phosphorwasserstoffs gegen eine Reihe von andern Reagentien, insbesondere gegen verschiedene Metallsalzlösungen qualitativ geprüft worden. Th. Poleck und K. Thümmel[1] untersuchten speziell die qualitative Einwirkung auf Silbernitratlösungen.

Ein spezieller Versuch zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs ist bei allen diesen Untersuchungen nur in wenigen Ausnahmefällen gemacht. Riban bedient sich dazu einer salzsauren Kupferchlorürlösung in einem Eudiometer über Quecksilber, Joannis wendete bei derselben Methode Kupfersulfat als Absorptionsmittel an, und Hempel und Kahl, die statt eines Eudiometers eine Gasbürette und Gaspipette benutzen, bestimmen mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung Phosphorwasserstoff neben Acetylen. Auch bei den zuletzt angeführten Autoren gilt das Arbeiten über Quecksilber als unerläßliche Bedingung. Außerdem ist bei den Arbeiten von Willgerodt mit Bromwasser und von Lunge und Cedercreutz mit Natriumhypochloritlösung nebenbei erwähnt, daß man den bei der Absorption in Lösung gegangenen Phosphor als Phosphorsäure gewichtsanalytisch bestimmen kann.

In seinem Lehrbuch „Gasanalytische Methoden" führt W. Hempel neben diesen Bestimmungen noch an, daß man auch bei Benutzung von Silbernitratlösung als Absorptionsmittel die Phosphorsäure mit Magnesiamischung fällen kann, ohne daß es ersichtlich ist, ob oder von wem die Genauigkeit dieser Methode geprüft ist.

Sonstige Hinweise zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs fehlen in der Literatur und in den Lehrbüchern vollkommen.

Da nun bei einem Teil der vorstehend erwähnten Analysenmethoden schon die Art, wie sie in der Literatur so beiläufig erwähnt werden, einiges Bedenken erregen kann, außerdem zwischen einigen Angaben direkte Widersprüche bestehen, und schließlich bei den wenigen gasvolumetrischen Be-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **16** (1883) 2442.

stimmungen das Arbeiten über Quecksilber für eine allgemeine Anwendung nicht geeignet ist, so schien es wünschenswert zu sein, einzelne Methoden auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen und gleichzeitig nach anderen bequemen und genauen Methoden zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffgehalts von Gasen zu suchen.

Ich machte es mir in erster Linie zur Aufgabe, verschiedene Reagentien auf ihre Verwendbarkeit zur gasvolumetrischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff zu prüfen, wobei ich versuchte, ohne Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit auszukommen.

Die gasvolumetrische Bestimmung, die ja in sehr bequemer und schneller Weise meist außerordentlich gute Resultate liefert, ist aber nicht in allen Fällen anwendbar. Insbesondere dann, wenn dem Phosphorwasserstoff ein andres Gas beigemischt ist, das mit dem Absorptionsmittel reagiert oder sich darin löst. In solchen Fällen muß die Gewichtsanalyse zur Bestimmung des absorbierten Phosphors dienen, die aus diesem Grunde nicht vernachlässigt werden durfte, zumal sie auch die Grundlage für alle anderen Arbeitsweisen bildet und zu deren Kontrolle unentbehrlich ist.

Ferner wurde auch untersucht, ob aus der direkten Wägung der bei den Absorptionen entstehenden Niederschläge, oder aus dem Verbrauch des Absorptionsmittels, der sich in einigen Fällen durch Titration feststellen lassen könnte, ein Schluß auf die Menge des absorbierten Gases gezogen werden kann.

Da nun die Bestimmung des Phosphors in Lösungen stets auf eine titrimetrische oder gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure hinausläuft, so mußte bei den verschiedenen Absorptionsmitteln nicht nur geprüft werden, ob aller Phosphor absorbiert wird, sondern auch, ob er vollkommen zu Phosphorsäure oxydiert wird, bezw. wie eine vollkommene Oxydation erzielt werden kann. Die weitere Ausführung der Analyse bietet dann meistens keine Schwierigkeiten mehr.

Soweit dies nicht bereits von andrer Seite geschehen ist, wurden gleichzeitig mit diesen Untersuchungen Ermittelungen über den Verlauf der Reaktionen angestellt.

Es wäre jedoch über die Grenzen der Arbeit hinausgegangen, alle in gasvolumetrischer Beziehung behandelten Reagentien auch in andrer Hinsicht zu studieren. Die Auswahl geschah nach praktischen Gesichtspunkten, sodaß mit wenig Ausnahmen nur solche Reagentien in der erwähnten Weise geprüft wurden, mit denen eine schnelle und quantitative Absorption möglich war. Die übrigen, d. h. solche, mit denen dies überhaupt nicht, oder nur in einer Weise erreicht wurde, die für die Praxis nicht mehr in Frage kommen konnte, wurden teils nur gasvolumetrisch, teils in der Weise bearbeitet, daß einige Angaben über den qualitativen Reaktionsverlauf gemacht werden konnten. Hierzu kamen noch die Absorptionsmittel, die zwar gasvolumetrisch gut verwendbar waren, wegen ihrer hohen Konzentration aber, oder infolge ihrer sonstigen Eigenschaften die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung stark in Frage stellten.

Trotz der schlechten Erfahrungen, welche Hempel und Kahl mit einem aus einem Gasometer entnommenen Gase gemacht haben, wurde der zur Verwendung kommende Phosphorwasserstoff in einem Gasometer aufbewahrt, in dem er sich längere Zeit fast unverändert hielt. Auf diese Weise war es möglich, stets mehrere nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen miteinander zu vergleichen und sie so auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Die Ergebnisse der Arbeit geben einen Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen des nicht selbstendzündlichen Phosphorwasserstoffs und können dazu dienen, dieses Gas sowohl gasvolumetrisch als auch gewichtsanalytisch nicht nur mit den hisher von andrer Seite vorgeschlagenen, sondern auch mit einer Reihe andrer Reagentien zu bestimmen. Die bisher dafür angegebenen Verfahren mußten in den meisten Fällen berichtigt und ergänzt werden.

II. Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

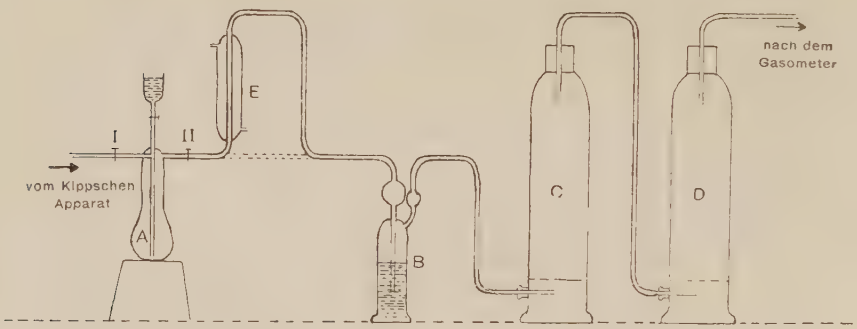
1. Darstellung und Aufbewahrung des Gases. Prüfung auf Verunreinigungen.

Das zu den Untersuchungen zu verwendende Gas mußte natürlich frei sein von störenden Verunreinigungen, insbesondere von flüssigem und festem Phosphorwasserstoff. Andrerseits konnte die Anwesenheit eines gegen die in Betracht kommenden Reagentien indifferenten Gases, wie z. B. Wasserstoff oder Stickstoff, nichts schaden, ja im Gegenteil, eine Verdünnung durch dieselben war sogar sehr erwünscht, weil dadurch ein genaueres Abmessen des Gasvolumens und bisweilen auch wegen geringerer Explosions- oder Entzündungsgefahr auch ein bequemeres Arbeiten ermöglicht wurde.

Anfangs wurde das Gas aus käuflichem Calciumphosphid und konzentrierter Salzsäure dargestellt und wegen seiner zu großen Konzentration mit etwa der doppelten Menge Wasserstoff vermischt. Später wurde dazu übergegangen, es durch Kochen von weißem Phosphor mit Kalilauge zu bereiten, wobei sofort ein mit Wasserstoff genügend verdünntes Phosphorwasserstoffgas erhalten wird. In beiden Fällen war es nötig, durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure den beigemengten flüssigen und festen Phosphorwasserstoff zu zerstören.

Der zur Darstellung benutzte Apparat war folgender: Ein Gasentwicklungskolben A von ungefähr 250 ccm Inhalt trug einen eingeschliffenen hohlen Stopfen, durch den ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaseinleitungsrohr, ein ebensolches Trichterrohr und schließlich ein Gasaustrittsrohr

hindurchgeführt waren. Die beiden ersteren können auch durch ein T-Rohr ersetzt sein. Alle drei Rohre waren durch Hähne verschließbar. Das Gaseinleitungsrohr wurde mit einem Kippschen Wasserstoffentwicklungsapparat, das andre mit einer Waschflasche B verbunden, die mit konzentrierter Salzsäure beschickt war. Von der Waschflasche aus führte der Weg des Gases durch zwei Trockentürme, von denen der erste mit erbsengroßen, mit konzentrierter Salzsäure getränkten Bimssteinstücken, der zweite mit Natronkalk gefüllt war. Die



Schema.

Verbindung geschah durch dickwandigen Gummischlauch, wobei aber immer Glas an Glas stieß. Die Zahl der Gummiverbindungen wurde nach Möglichkeit beschränkt. Zur besseren Sicherung der Verbindungsstelle zwischen Kolben und Waschflasche gegen austretenden selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff wurde mit Hilfe von durchbohrten Korken über den Schlauch ein weiteres Glasrohr geschoben, das mit Wasser gefüllt war.

Bei der Darstellung aus Phosphor und Kalilauge wurde zwischen Kolben und Waschflasche ein aufrecht stehender Liebigscher Kühler eingeschaltet, da das aus der kochenden Kalilauge überdestillierende Wasser sonst in die Salzsäure gelangen und diese allmählich verdünnen und unwirksam machen würde.

Der Kolben A wurde nun mit Calciumphosphid, bezw. weißem Phosphor unter Wasser, der Tropftrichter mit konzentrierter Salzsäure, bezw. Kalilauge (1 : 1) beschickt. Hierauf wurde vom Kippschen Apparat her solange Wasserstoff durch die ganze Apparatur geleitet, bis alle Luft verdrängt war. Nunmehr wurde mit dem Gasometer verbunden, Hahn I geschlossen und aus dem Tropftrichter Salzsäure zugetropft, bezw. Kalilauge zufließen gelassen und erhitzt. Das sich bildende Gas strich durch die Salzsäure in B, wurde dort von flüssigem Phosphorwasserstoff gereinigt, ging dann durch C, wo die letzten Spuren P_2H_4 entfernt wurden, wurde in D von Salzsäuredämpfen befreit und gelangte schließlich in den Gasometer. Nach beendeter Reaktion wurde der Phosphorwasserstoff, der sich noch in den Apparaten befand, durch Wasserstoff in den Gasometer oder ins Freie getrieben.

Das aus Calciumphosphid gewonnene Gas enthielt ca. 90% Phosphorwasserstoff und wurde mit ungefähr 2 Teilen Wasserstoff vermischt. Es diente im folgenden zu den Versuchen, die einen Phosphorwasserstoffgehalt von 25—30% und mehr aufwiesen.

Die Darstellung aus Phosphor und Kalilauge lieferte ein ca. 19%iges Gas.

Nach der ersten Darstellungsweise konnte das Gas außer durch Wasserstoff auch durch Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Acetylen verunreinigt sein. Die Prüfung auf Sauerstoff erfolgte nach Absorption des Phosphorwasserstoffs gasvolumetrisch durch Schütteln mit alkalischer Pyrogallussäure, die Prüfung auf Schwefelwassersoff durch Schütteln mit Bromwasser und Versetzen der von Brom befreiten Lösung mit Baryumchlorid. Beide ergaben ein negatives Resultat. Es war also noch festzustellen, ob das Gas etwa durch Acetylen verunreinigt war. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche angestellt.

J. Scheiber und R. Flebbe[1] benutzen bei ihren Untersuchungen über Kupferacetylür zur Feststellung des Kohlen-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **41** (1908) 3821.

stoffgehalts folgendes Verfahren. Sie absorbieren Acetylen mit ammoniakalischer, mit Hydroxylamin reduzierter Kupfersulfatlösung und oxydieren den kohlenstoffhaltigen Niederschlag mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung und mittels Durchleiten der Dämpfe durch glühendes Kupferoxyd. Das gebildete Kohlenstoffdioxyd wird dann bestimmt.

Gesetzt den Fall, der Phosphorwasserstoff enthielte Acetylen, so müßten auch kleine Mengen nach dieser Methode nachgewiesen werden können. Der Versuch wurde zweimal angestellt; das erste Mal mit negativem Erfolg. Das zweite Mal wurde eine geringe Gewichtszunahme des Kaliapparats gefunden. Sie war aber so klein, daß von einer quantitativen Bestimmung des Acetylens abgesehen wurde, und nur noch einige qualitative Versuche angestellt wurden. Der mit der erwähnten Absorptionslösung und 300 ccm 30 % igem Gasgemisch erhaltene Niederschlag wurde in ein Filtrierrohr gebracht und im Sauerstoffstrom erhitzt. Der Gasstrom wurde durch Barytwasser geleitet und bewirkte dort eine ganz leichte Trübung. Hiernach schien also das Gas geringe Spuren Acetylen zu enthalten, jedoch wären sie so minimal gewesen, daß sie einen Einfluß auf die Analysenresultate nicht ausüben könnten, und von weiteren Untersuchungen wurde deshalb abgesehen.

Um aber für die Folge derartige Verunreinigungen, wie Schwefelwasserstoff, Acetylen und andre, die, ohne in größerer Menge nachweisbar zu sein, doch einzelne Reaktionen in unliebsamer Weise beeinflussen könnten, vollkommen auszuschließen, wurde für eine weitere Reihe von Versuchen das Gas in der bereits beschriebenen Weise aus Phosphor und Kalilauge bereitet. Hierbei war die einzig mögliche störende Verunreinigung Sauerstoff, der trotz aller Sorgfalt in den Apparaten geblieben sein konnte. Es wurde mit Pyrogallol geprüft, auch hier mit negativem Erfolg.

Die Aufbewahrung des Gases geschah in „Flaschengasometern“, wie sie H. Reckleben und G. Lockemann[1]

[1] Ztschr. f. chem. Apparatekunde I (1906) 238.

gelegentlich ihrer Untersuchungen über Arsenwasserstoff konstruiert haben. Diese Gasometer sind dem Bedürfnis entsprungen, das Gas sowohl bei der Aufbewahrung als auch während der Gasentnahme durchaus von der Luft abzusperren. Die Gründe hierfür sind einmal der oxydierende Einfluß des Luftsauerstoffs und zweitens die Giftigkeit des Gases. Beides kommt auch bei Phosphorwasserstoff in Frage, und es wurden deshalb die erwähnten Gasometer als Aufbewahrungsort gewählt. Im Laufe der Untersuchungen haben sie sich dem auch in ausgezeichneter Weise bewährt.

Die Erfahrungen der genannten Autoren wurden auch bei der Frage der Sperrflüssigkeit benutzt. H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckhardt[1] stellten bei ihren Untersuchungen über Arsenwasserstoff Versuche über eine geeignete Sperrflüssigkeit an und gelangten zu dem Resultat, daß ausgekochte konzentrierte Kochsalzlösung, die von andern Flüssigkeiten nicht übertroffen wird, allen Anforderungen in genügender Weise entspricht. Bei der großen Analogie des Phosphorwasserstoffs mit Arsenwasserstoff lag es nahe, Versuche mit derselben Sperrflüssigkeit anzustellen. Die Erfahrungen, die damit gemacht wurden, waren denn auch durchaus befriedigend.

Bevor das Gas bei den Analysen zur Verwendung gelangte, wurde es mehrere Male aus einem Gasometer in den andern übergefüllt, um ihm eine überall gleiche Zusammensetzung zu geben. Hiernach wurde es möglichst lange stehen gelassen, erstens, um durch Diffusion die konstante Zusammensetzung zu vervollkommnen, und zweitens, um geringe Spuren Sauerstoff, der möglicherweise doch in die Gasometer gelangt sein konnte, zu verbrauchen. Der Luftsauerstoff wirkt nämlich nach Raymond[2] in der Weise ein, daß sich roter Phosphor absetzt. Es wurde im Laufe der Zeit tatsächlich eine Abscheidung von rotem Phosphor beobachtet, während der Phosphorwasserstoffgehalt etwas fiel. Trotzdem konnte mit Pyrogallol niemals Sauerstoff festgestellt werden.

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. **46** (1907) 676.

[2] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.

Entweder waren nun die beigemengten Mengen so gering, daß sie sich der Beobachtung entzogen, oder es wirkte noch etwas andres zersetzend auf das Gas ein. Raymond spricht die Vermutung aus, daß auch das Licht als zersetzender Faktor in Frage käme. Es wurde darauf verzichtet, diese Einflüsse näher zu studieren; sie wurden hier nur erwähnt, da sie neben andern, später zu besprechenden, die Ursache für den allmählich fallenden Gehalt des Gasgemisches an Phosphorwasserstoff waren.

2. Ausführung der Analysen.

Zu jeder Absorption wurde ca. 100 ccm Gasgemisch aus dem Gasometer in eine entsprechende Gasbürette gedrückt. Die Einrichtung dieser Büretten, sowie die der Gaspipetten lehnte sich eng an die von H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt[1] angebene Form an. Der einzige Unterschied war der, daß die Bürette überall den gleichen Querschnitt hatte und in ihrer ganzen Länge geteilt war und zwar in $^1/_5$ ccm. Auf $^1/_{10}$ ccm konnte genau geschätzt werden. Die Temperatur wurde an einem im Wassermantel der Bürette hängenden, in $^1/_2$ Grade geteilten Thermometer abgelesen. Die Absorption geschah nun in der Weise, daß das Gas in die mit dem Absorptionsmittel gefüllte Pipette gedrückt wurde. Dann wurde der Hahn an der Bürette geschlossen, und das Gas durch kräftiges Schütteln in innige Berührung mit der Flüssigkeit gebracht. Je nach der Absorptionsfähigkeit mußte das Schütteln kürzere oder längere Zeit dauern. Eine Minute genügte in allen Fällen, wo überhaupt ein brauchbares Absorptionsmittel vorlag. Als Endpunkt der Absorption wurde betrachtet, wenn nach mehrmaligem Schütteln und Ablesen des Gasvolumens eine Abnahme desselben nicht mehr zu konstatieren war. Vor dem Ablesen mußte immer erst einige Zeit gewartet werden, bis die Flüssigkeit an den Büretten-wandungen abgelaufen war. Der Luftdruck wurde an einem

[1] Ztschr. f. analyt. Chemie **46** (1907) 678.

Barometer abgelesen, das im Arbeitszimmer hing, bei der Berechnung des absorbierten Phosphors nach den Gasgesetzen wurde die Tension der Kochsalzlösung vom Barometerstand abgezogen. Temperaturschwankungen während einer Absorption kamen unter Umständen vor und wurden in Betracht gezogen, wenn sie 0,25° und mehr betrugen. Kleinere Schwankungen wären von so geringem Einfluß auf das Resultat, daß sie vernachlässigt werden können; aus demselben Grunde brauchte auch der Barometerstand nicht reduziert zu werden.

B. Untersuchung verschiedener Reagentien auf ihre Verwendbarkeit zur gasvolumetrischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff.

Um zunächst einen Anhalt dafür zu erlangen, welchen Prozentgehalt an Phosphorwasserstoff das Gasgemisch hatte, wurden bei Beginn der Versuche kurz hintereinander mehrere Absorptionen mit verschiedenen Absorptionsmitteln gemacht, und die Volumenabnahme des Gases gemessen, sobald bei einer Wiederholung des Schüttelns eine weitere Abnahme nicht mehr zu bemerken war. In den Fällen, wo in kurzer Zeit dieser Punkt erreicht war, stimmte die prozentuale Volumenabnahme bei den meisten Absorptionsmitteln überein und der zurückbleibende Wasserstoff ergab mit feuchtem Silbernitratpapier keine Schwärzung mehr. Bei einigen Lösungen jedoch wurde zwar anfangs eine ziemlich schnelle Absorption beobachtet, bis am Schluß derselben nach erneutem Schütteln kaum noch eine Abnahme um 0,1—0,2 ccm eintrat. In diesen Fällen blieb jedoch die prozentuale Volumenabnahme gegen die mit andern Lösungen beobachtete um ein geringes zurück, während das Restgas noch Phosphorwasserstoff enthielt, der mit Silberpapier nachgewiesen, oder mit einer der andern Lösungen absorbiert werden konnte, sodaß zum Schluß die

Gesamtvolumenabnahme mit der mit dem besseren Absorptionsmittel allein erzielten übereinstimmte.

Nunmehr wurden die verschiedenen Absorptionsmittel nacheinander geprüft, und einerseits aus der Schnelligkeit der Reaktion, andrerseits durch Vergleich der gefundenen Phosphorwasserstoffprozente sowohl untereinander, als auch mit denen andrer Reagentien, die Absorptionsfähigkeit der betreffenden Lösung ermittelt. Hierbei mußte folgendes beachtet werden. Wie oben schon erwähnt wurde, bedingen geringe Beimengungen von Sauerstoff und der Einfluß des Lichtes eine allmähliche Abnahme des Phosphorwasserstoffgehaltes, sodaß zeitlich bedeutend auseinanderliegende Versuchsergebnisse nicht mehr verglichen werden können. Zu diesen Einflüssen, die vermutlich sehr klein sind, kommt aber noch ein andrer Umstand hinzu, der sowohl während der Aufbewahrung, als auch während der Analyse den Phosphorwasserstoffgehalt des Gases herabsetzt. Dies ist die Löslichkeit des Gases in der Sperrflüssigkeit. Konzentrierte ausgekochte Kochsalzlösung löste zwar nur geringe Mengen, immerhin wurden aber folgende Beobachtungen gemacht. Das bei ein und derselben Darstellung gewonnene Gas wurde in zwei Gasometern aufbewahrt und aus dem einen täglich Gas entnommen, während der andere zunächst unbenutzt blieb. Beide Gasometer standen nebeneinander im Halbdunkel, waren also dem Licht und Temperaturschwankungen in gleicher Weise ausgesetzt. Die Prozentigkeit des Gases war nach der Darstellung festgestellt worden und betrug in beiden Gasometern 18,97% Phosphorwasserstoff. Nach Verlauf von 2 Monaten war das Gas des benutzten Gasometers aufgebraucht, und der Gehalt, der allmählich etwas abgenommen hatte, betrug bei der letzten Absorption nur noch 17,52% Phosphorwasserstoff. An demselben Tage wurde die erste Absorption mit dem inzwischen unberührt stehen gebliebenen Gase ausgeführt und 18,77% Phosphorwasserstoff gefunden. In dem benutzten Gasometer war also der Gehalt in zwei Monaten um 1,45%, in dem unbenutzten dagegen nur um 0,20% gesunken. Dies kann

damit erklärt werden, daß bei dem in Gebrauch befindlichen Gasometer täglich mehrere Portionen frischer Sperrflüssigkeit, die bis dahin in dem oberen Behälter dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt war, in den unteren Behälter und somit in Berührung mit dem Gase kam. Dabei ist es belanglos, ob nun die mitgeführten geringen Spuren gelösten Sauerstoffs eine Zersetzung des Phosphorwasserstoffs bewirkten, oder ob die Veränderung des Gasgehalts durch eine Lösung des Phosphorwasserstoffs in der bis dahin damit noch nicht gesättigten Sperrflüssigkeit bedingt wird, oder ob schließlich beide Ursachen gleichzeitig wirken. Bei dem unbenutzt gebliebenen Gasometer ist eine Zirkulation der von Phosphorwasserstoff freien Sperrflüssigkeit der oberen Flasche mit der an Phosphorwasserstoff gesättigten der unteren Flasche durch den langen und engen Verbindungsschlauch auf ein Minimum beschränkt, und ebenso auch ein Eindringen von Sauerstoff auf diesem Wege wenig wahrscheinlich. Ähnliche Erscheinungen wurden bei den Absorptionen selbst beobachtet. Wiederholt kam es vor, daß die erste von zwei mit derselben Menge Absorptionsmittel unmittelbar nacheinander ausgeführten Absorptionen einen geringeren Prozentgehalt ergab als die zweite, obwohl im Restgas kein Phosphorwasserstoff mehr nachzuweisen war. Auch hier hatte sich wohl bei der ersten Analyse etwas Gas in der Sperrflüssigkeit der Bürette gelöst, während bei der zweiten die nunmehr an der Berührungsstelle gesättigte Lösung kein Gas mehr aufnehmen konnte. Diese Beobachtungen wurden besonders dann gemacht, wenn entweder die Bürette mit frischer Kochsalzlösung gefüllt worden war, was nach Absorptionen mit Brom, Chlor, ammoniakalischen Lösungen und dergl. nötig war, oder wenn zwischen zwei Absorptionen längere Zeit verstrichen war. In diesem Falle diffundierte wahrscheinlich das gelöste Gas in die ganze Flüssigkeit hinein und die Berührungsstelle wurde wieder aufnahmefähig.

Einen allgemeinen Überblick über die Haltbarkeit des Gases über Kochsalzlösung in einem Gasometer, dem häufig Proben entnommen wurden, gibt die folgende Tabelle.

	Anfangs-konzentration %	PH_3-Gehalt nach 1 Monat %	PH_3-Gehalt nach 2 Monaten %	PH_3-Gehalt nach 3 Monaten %	PH_3-Gehalt nach 10 Monaten %
Gas aus $Ca_3P_2 + HCl$	32,50	31,30	30,34	30,13	25,83
Gas aus $P + KOH$	17,40	16,78	16,05	—	—
Gas aus $P + KOH$	18,97	18,57	17,52	—	—

1. Halogene.

a) Jod.

Irgendwelche Literaturangaben über Einwirkung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff auf Jodlösungen waren nicht zu finden.

Es wurde zunächst für eine Reihe von Versuchen $\frac{n}{10}$ Jod-jodkaliumlösung verwendet. Die Absorption verlief anfangs schnell (bis etwa 75% der gesamten Phosphorwasserstoffmenge), wurde dann langsamer, und schließlich konnten die letzten Teile Phosphorwasserstoff nur durch sehr langes Schütteln entfernt werden. Nach 3 Minuten Schütteln enthielt das Restgas noch Phosphorwasserstoff, der mit Silbernitratpapier oder durch weitere Absorption mit Hypochloritlösung, die sich als gutes Absorptionsmittel erwies, nachgewiesen werden konnte. In der Tabelle sind einige Absorptionen zusammengestellt, und zum Vergleich der jeweils mit Hypochloritlösung ermittelte Prozentgehalt danebengestellt.

Absorptionen mit $\frac{n}{10}$ JKJ.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	% PH_3 mit NaOCl gef.
100,30	761,50	22,50	31,80	31,70	32,16
98,10	765,50	21,50	29,30	29,86	31,73
97,10	765,00	21,50	29,00	29,86	31,73
95,60	764,00	20,50	27,80	29,07	31,73
98,50	752,00	20,00	30,10	30,55	31,88

Die Untersuchungen wurden mit einer stärkeren Jodlösung $\left(\frac{n}{2}\right)$ fortgesetzt. Die Absorptionen verliefen damit schnell und quantitativ. Kurzes Schütteln von etwa $^1/_4$ Minute genügte, um die Absorption zu Ende zu führen. Im Restgas war weder durch Schütteln mit Hypochloritlösung weitere Volumenabnahme festzustellen, noch mit Silberpapier auch nur eine Spur Phosphorwasserstoff nachzuweisen. Die Resultate der Absorptionen stimmen sowohl unter sich, als auch mit denen anderer quantitativ wirkender Absorptionsmittel gut überein.

Absorptionen mit $\frac{n}{2}$ JKJ.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Durchschnitt	Gleichzeitig ergab
101,90	746,00	20,50	17,70	17,37		
103,30	746,00	20,50	18,00	17,42		
103,90	746,00	20,50	18,10	17,42		NaOCl:
103,90	747,00	19,00	18,10	17,42	17,43	17,40
100,50	747,00	18,50	17,60	17,44		
92,90	747,00	18,50	16,30	17,54		
100,80	751,50	19,50	17,40	17,26		
103,00	751,50	20,00	17,90	17,38		
103,80	756,50	21,50	18,10	17,44		KJO_3:
102,20	756,50	21,50	17,80	17,42	17,35	17,33
101,30	759,00	21,00	17,50	17,28		
100,00	759,00	21,00	17,40	17,40		

b) Brom.

Bromwasser als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff schlägt C. Willgerodt[1] vor, wobei es sich um Reinigung von Acetylen handelt.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **28** (1895) 2107.

Wie bei Jod, so ist auch bei Brom die Konzentration der Lösung ausschlaggebend für vollständige Absorption. Die Absorptionen wurden teils mit Bromwasser, teils mit Kaliumbromidbromatlösung, die mit Salzsäure angesäuert war, ausgeführt. Mit Rücksicht auf eine spätere Titration der Lösung wurde zunächst verdünntes Bromwasser verwendet. Es stellte sich jedoch heraus, daß hiermit nur langsame und unvollständige Absorption stattfand. Dagegen absorbierte gesättigtes Bromwasser schnell und quantitativ. Die in die Bürette übertretenden Bromdämpfe bedingten eine Absorption derselben mit verdünnter Alkalilauge. Erst nachdem dies geschehen war, konnte die Volumenabnahme abgelesen werden.

Absorptionen mit gesättigtem Bromwasser.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	NaOCl ergab
102,20	751,00	18,00	31,90	31,21	31,54
101,00	750,00	17,50	31,70	31,39	31,54
102,30	750,00	17,50	31,70	30,98	
100,50	750,00	18,50	31,50	31,34	30,57
98,90	754,00	20,00	30,40	30,74	
101,10	753,50	21,50	31,00	30,66	

Das gleiche Verhalten wie Bromwasser zeigte mit Salzsäure angesäuerte Bromidbromatlösung. Auch hiermit wurden anfangs einige Vorversuche in verdünnter Lösung angestellt, die aber eine derart langsame Absorption ergaben, daß sie sofort wieder fallen gelassen wurden. Hiernach wurde eine Lösung verwendet, die in 100 ccm 12,5 g KBr und 4 g $KBrO_3$ enthielt, also ca. $^1/_5$ normal war. Die Absorptionen verliefen nunmehr schnell und quantitativ. Auch hier war eine Absorption der in die Bürette übergegangenen Bromdämpfe mit verdünnter Lauge nötig.

Absorptionen mit $\frac{n}{5}$ $(KBr + KBrO_3) + HCl$.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
98,00	761,00	20,00	31,30	31,94	KJO_3: 31,75
101,90	755,00	22,00	30,80	30,22	
103,10	755,00	22,00	31,30	30,36	NaOCl:
103,90	756,50	20,00	31,10	30,16	30,12
103,90	756,50	20,00	31,30	30,13	

Es fällt bei den Absorptionen mit Brom auf, daß dann und wann besonders hohe Prozentzahlen gefunden wurden. Wahrscheinlich ist dies auf den Einfluß des Lichtes zurückzuführen, der, obwohl er nach Möglichkeit vermieden wurde, doch wohl die Bildung von etwas Bromwasserstoff aus Brom und dem Wasserstoff des Gasgemisches verursachte.

c) Chlor.

Nach A. W. Hofmann[1] entflammt Phosphorwasserstoff bei der Berührung mit Chlorwasser.

Diesem Umstande wurde Rechnung getragen und zunächst eine ganz verdünnte (0,05 %ige) Lösung verwendet. Die Absorption verlief hiermit außerordentlich langsam, sodaß nach längerem Schütteln erst ca. 30 % des vorhandenen Phosphorwasserstoffs absorbiert waren. Nicht viel besser wirkte Chlorwasser von der doppelten Konzentration, das in derselben Zeit etwa 50 % absorbierte. Nunmehr wurde 0,33 %ige Lösung angewandt, und zunächst sehr kleine Mengen des Gasgemisches, das ca. 19 % Phosphorwasserstoff enthielt, mit dem Absorptionsmittel in Berührung gebracht. Das Gas entzündete sich augenblicklich. Da die zugeführten Mengen nur klein waren, blieb die Explosion in harmlosen Grenzen, immerhin wurde die Lösung zum Teil aus der Pipette herausgeschleudert.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **4** (1871) 200.

Es handelte sich also jetzt darum, eine Konzentration des Chlorwassers zu wählen, die stark genug war, allen Phosphorwasserstoff zu absorbieren, die aber auch nicht so stark sein durfte, daß er sich entzündete. Diesen Anforderungen entsprach 0,16 %ige Lösung. Sie absorbierte sehr rasch allen Phosphorwasserstoff, wobei sich zunächst weiße Nebel bildeten, die beim Schütteln von der Lösung aufgenommen wurden. Im Restgas konnte nicht die geringste Spur Phosphorwasserstoff mehr nachgewiesen werden. Bevor die Volumenabnahme abgelesen werden konnte, mußten geringe Mengen Chlor, die in die Bürette übergetreten waren, mit Natronlauge absorbiert werden. Da hier die Gefahr einer Reaktion zwischen dem Halogen und dem Wasserstoff des Gasgemisches bei Belichtung bedeutend größer war als bei Brom, wurden alle Absorptionen im verdunkelten Zimmer ausgeführt.

Absorptionen mit Chlorwasser (0,16 %ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Mit $KMnO_4$ gefunden
103,20	760,00	20,00	19,30	18,71	18,70
103,10	760,00	21,00	19,20	18,62	
102,80	760,00	20,00	19,30	18,77	
104,00	759,50	23,00	19,50	18,75	

2. Halogensauerstoffsäuren.

a) Unterchlorige Säure.

Hypochloritlösung als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff schlagen G. Lunge und E. Cedercreutz[1] vor. Die beiden Autoren benutzen das Reagens aber nur zur Absorption von Phosphorwasserstoff, der dem Acetylen beigemengt ist. Auch sonst wird Hypochlorit stets unter den Reinigungsmitteln des Acetylens mit angeführt[2].

[1] Ztschr. f. angew. Chem. **11** (1897) 651.
[2] Nach Vogel, das Acetylen (1911).

Bei einigen Vorversuchen wurde das käufliche Eau de Javelle verwendet, das Calcium enthält. Da sich aber bei der Absorption unlösliche Calciumverbindungen bildeten, die für die Gewichtsanalyse unerwünscht waren, wurde für die weiteren Versuche vorher mit Natriumkarbonat versetzt und vom ausgeschiedenen Calciumkarbonat abfiltriert. Sämtliche Absorptionen mit der so erhaltenen, ca. 1,5% Natriumhypochlorit enthaltenden Lösung verliefen schnell und quantitativ. Kurzes Schütteln von einigen Sekunden genügte stets, um allen Phosphorwasserstoff zu absorbieren. Auch die letzten Spuren wurden mit großer Sicherheit entfernt. Diese Eigenschaft machte Hypochloritlösung geeignet, immer dann als Absorptionsmittel zu dienen, wenn es darauf ankam, sehr kleine Teile Phosphorwasserstoff zu absorbieren, oder die Konzentration von frisch dargestelltem Gas zu bestimmen.

Absorptionen mit NaOCl (1,5%ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
99,50	751,50	16,50	30,60	30,75	
100,30	753,50	19,50	31,00	30,91	Brom:
100,80	753,50	19,50	31,10	30,85	30,94
101,60	753,00	17,50	31,30	30,81	
97,20	755,00	16,00	17,00	17,39	
104,60	748,00	18,00	18,20	17,40	Jod: 17,41
98,80	748,00	18,50	17,20	17,40	
103,30	742,00	20,50	19,60	18,97	
103,60	742,00	20,50	19,65	18,97	Ag: 18,81
100,90	739,00	18,00	19,15	18,97	

b) Chlorsäure.

Literaturangaben über Absorptionen mit Chlorsäure oder Chloraten fehlen.

Es wurde ca. 6%ige Kaliumchloratlösung verwendet, die aber weder in saurer, noch neutraler, noch alkalischer Lösung

brauchbare Absorptionsfähigkeit zeigte. Nach 5 Minuten Schütteln waren 1,50 ccm Phosphorwasserstoff absorbiert. Kaliumchloratlösung kann also nicht als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff dienen.

c) Bromsäure.

Literaturangaben über Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Lösungen von Bromsäure oder Bromaten wurden nicht gefunden.

Zu den Absorptionen dienten ca. 6%ige Lösungen von Kaliumbromat und zwar zunächst in neutraler Lösung. Da aber hierbei trotz sehr langen Schüttelns eine Absorption nicht stattfand, wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Absorption trat nun ganz langsam unter Bromabscheidung ein und verlief dann etwas rascher. Immerhin war der Verlauf der Reaktion in Vergleich zu andern Absorptionsmitteln sehr langsam, besonders waren die letzten Teile Phosphorwasserstoff sehr schwer zu absorbieren. Verwendete man dieselbe Lösung zu zwei und mehr Absorptionen, so verliefen diese bedeutend schneller als die erste. Für die mutmaßlichen Ursachen dieses Verhaltens sei auf den gewichtsanalytischen Teil der Arbeit hingewiesen.

Die bei mehreren Absorptionen mit derselben Lösung allmählich ziemlich kräftig werdende Bromabscheidung machte eine Absorption der in die Bürette übergetretenen Bromdämpfe nötig.

In die Tabelle sind neben einigen vollständigen Absorptionen auch solche aufgenommen, die nicht ganz vollständig waren. Diese geben einen Maßstab dafür, welche Mengen Phosphorwasserstoff bei Verwendung von unbenutzter Lösung sehr schwer absorbiert werden, oder ganz unabsorbiert bleiben.

Absorptionen mit KBrO (6%ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Durchschnitt der vollständigen Absorptionen
101,30	759,00	21,00	16,80	16,58	17,15
102,00	759,00	21,00	17,60	17,26	
101,00	759,00	20,50	17,30	17,06	
100,00	755,00	21,00	16,90	16,90	
100,30	754,00	20,50	17,00	16,95	
100,50	754,00	20,50	17,20	17,15	

d) Jodsäure.

Literaturangaben über Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodsäure oder Jodate fehlen.

Die Absorptionen geschahen mit fast gesättigter, ca. 6%iger Lösung von Kaliumjodat und verliefen schnell und quantitativ. Ein Ansäuern der Lösung war nicht nötig. Die Reaktion trat sofort unter Jodabscheidung ein.

Absorptionen mit KJO_3 (6%ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergaben
102,00	753,50	19,75	32,40	31,75	Brom: 31,94
105,50	752,00	21,00	33,90	32,13	J, Ag, Hg: 31,87
99,90	756,50	19,50	17,40	17,42	
98,80	756,50	19,00	17,20	17,40	NaOCl: 17,40
103,60	754,50	18,50	17,90	17,28	Jod: 17,43
102,80	754,50	20,00	17,70	17,24	

Die drei Säuren Jodsäure, Bromsäure und Chlorsäure verhalten sich Phosphorwasserstoff gegenüber umgekehrt wie die entsprechenden Halogene. Während nämlich Chlor am lebhaftesten mit Phosphorwasserstoff reagiert und am schwächsten Jod, wirkt Chlorsäure fast gar nicht auf Phosphorwasserstoff

ein, Bromsäure absorbiert nur in saurer Lösung und zwar ziemlich langsam, Jodsäure dagegen zeigt schon in neutraler Lösung gute Absorptionsfähigkeit.

3. Silbersalze.

a) Silbernitrat.

Silbernitratlösung wird von den meisten Lehrbüchern als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff angegeben, auch W. Hempel[1] empfiehlt sie zur gasvolumetrischen Bestimmung desselben. Nirgends findet man aber Angaben über die nötige Konzentration. Diese ist aber, wie sich bei den folgenden Untersuchungen herausstellte, durchaus nicht belanglos. Mit $^1/_{10}$ normaler Lösung fand nur eine langsame Absorption statt, und der Prozentgehalt wurde um 2% zu niedrig gefunden, verglichen mit einer gleichzeitig angestellten Absorption mit Hypochloritlösung. Die weiteren Versuche wurden mit ca. $^1/_1$ normaler (17%iger) Lösung angestellt, die nun durchaus befriedigende Resultate lieferten. Die Absorptionen verliefen schnell und quantitativ und die ermittelten Werte für den Prozentgehalt stimmten unter sich, wie auch mit den durch andere gute Absorptionsmittel erzielten gut überein. Im Restgas konnte weder mit Hypochloritlösung weitere Volumenabnahme bewirkt werden, noch mit Silberpapier Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden.

Absorptionen mit $\frac{n}{1}$ $AgNO_3$.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
100,80	739,00	19,00	19,10	18,95	$AgNH_3Cl$: 18,94
100,50	739,00	20,00	19,10	19,00	
102,50	756,00	21,50	19,30	18,83	
103,80	757,00	21,00	19,50	18,79	
102,20	758,00	22,00	18,90	18,49	

[1] Gasanalytische Methoden 1913, 222.

Da gelegentlich der gewichtsanalytischen Bestimmung die Untersuchungen auch auf andere Silberlösungen ausgedehnt wurden, so wurden diese auch zur gasvolumetrischen Prüfung herangezogen.

b) Silbersulfat und Silberacetat.

Literaturangaben über die Einwirkung dieser Silbersalze auf Phosphorwasserstoff fehlen. Wegen ihrer geringen Löslichkeit konnten beide Salze nur in 0,5—0,8 %iger Lösung angewandt werden. Die Absorption war in beiden Fällen langsam und unvollkommen, und besonders die letzten Teile des Gases entzogen sich der Absorption sehr hartnäckig. Dabei war die Wirkung des Acetats, wohl wegen seiner etwas höheren Konzentration, etwas besser als die des Sulfats.

Absorptionen mit Ag_2SO_4 (0,5 %ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
104,10	756,00	18,50	30,40	29,20	NaOCl:
102,30	755,00	20,00	29,80	29,14	32,56
102,90	758,00	19,00	18,60	18,08	
102,00	755,00	22,50	18,30	17,94	$AgNH_3Cl$:
103,70	759,00	21,50	18,00	17,36	18,97
101,90	761,00	22,00	18,00	17,60	

Absorptionen mit $AgC_2H_3O_2$ (0,8 %ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
103,00	751,00	21,50	19,20	18,62	$AgNH_3Cl$:
103,40	751,00	20,00	19,10	18,28	18,97
104,60	752,00	20,00	18,90	18,07	

c) Ammoniakalische Silberlösung.

Dieses Reagens wird von P. Kulisch[1] erwähnt, jedoch beziehen sich seine Angaben nur auf die qualitative Einwirkung

[1] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.

auf Phosphorwasserstoff, sodaß ich auf dieselben erst bei der gewichtsanalytischen Untersuchung zurückkommen werde. Zur Verwendung gelangten konzentrierte Lösungen von frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlorsilber in Ammoniak. Die Absorptionen verliefen außerordentlich rasch und quantitativ. In die Bürette übergetretenes Ammoniakgas wurde mit verdünnter Schwefelsäure absorbiert. Auch hier war im Restgas in keiner Weise mehr Phosphorwasserstoff nachzuweisen.

Absorptionen mit $AgNH_3Cl$ (konzentriert).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
105,10	752,00	19,50	33,50	31,87	NaOCl: 31,88
104,90	758,00	22,00	19,70	18,78	
101,80	758,00	20,50	19,30	18,96	$AgNO_3$:
102,10	758,00	22,50	19,40	19,00	18,81
103,60	761,50	22,00	19,60	18,92	

4. Quecksilbersalze.

a) Merkuronitrat.

Die Literaturangaben sind hier, wie bei allen übrigen Quecksilbersalzen lediglich qualitativer Natur und finden sich im gewichtsanalytischen Teil der Arbeit.

Die Absorptionen wurden mit ca. 2%iger Lösung vorgenommen und verliefen ziemlich schnell und quantitativ. Es muß besonders betont werden, daß im Restgas kein Phosphorwasserstoff nachzuweisen war, obwohl die Absorptionen niedrigere Prozentzahlen zeigen, als die nächstgelegenen vorhergehenden oder nachfolgenden Absorptionen, und auch ziemlich bedeutende Schwankungen. Dies konnte also nicht an einer unvollkommenen Wirkung des Reagens liegen, sondern mußte einer der früher erwähnten Ursachen zugeschrieben werden.

Absorptionen mit $Hg_2(NO_3)_2$ (2%ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
104,60	756,00	20,50	18,80	17,97	$HgCl_2$: 18,11
102,90	757,00	16,50	17,70	17,20	
103,20	757,00	17,50	18,50	17,93	
103,20	755,00	20,50	17,90	17,35	

b) Merkurichlorid.

Es wurden teils gesättigte (7%ige), teils verdünnte (ca. 2%ige) Lösungen zu den Absorptionen verwendet. Der Verlauf war bei beiden Konzentrationen außerordentlich schnell und quantitativ.

Absorptionen mit $HgCl_2$ (2%ig und 7%ig).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
104,50	762,00	18,50	18,90	18,09	Durchschnitt: 18,11
102,30	750,00	20,00	18,50	18,11	
104,60	750,00	20,50	19,00	18,17	
103,50	755,00	21,50	18,50	17,87	
103,90	767,00	19,50	18,00	18,29	

c) Alkalische Quecksilberjodidlösung.

(Neßlers Reagens).

Auch in dieser Form absorbierte Quecksilber sehr schnell und quantitativ. Die Lösung wurde bereitet aus 35%iger Jodkaliumlösung und 5%iger Quecksilberchloridlösung und Kalilauge. Die ermittelten Phosphorwasserstoffprozente stimmen sehr gut überein, im Restgas war kein Phosphorwasserstoff nachweisbar.

Absorption mit Neßlers Reagens.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
100,70	759,00	21,00	26,00	25,82	
101,00	758,50	22,00	26,10	25,84	Cu_2Cl_2:
98,30	761,00	24,50	25,40	25,84	25,77
100,80	759,00	21,00	26,00	25,79	

5. Kupfersalze.

a) Kupfersulfat.

Dieses Reagens wird von A. Joannis[1] als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff angegeben und W. Hempel[2] nennt es das beste Trennungsmittel für Phosphorwasserstoff von Acetylen. Und zwar soll es hier wegen des Acetylens in schwefelsaurer Lösung verwendet werden.

Nach den vergleichenden Versuchen von W. Hempel und L. Kahl[3] ist dies zweifellos richtig, aber die beiden Autoren versuchten nicht, festzustellen, ob die Absorption des dem Acetylen beigemengten Phosphorwasserstoffs auch wirklich quantitativ war. Das von ihnen verwendete Gasgemisch hatte einen derart schwankenden Gehalt an Phosphorwasserstoff, daß die einzelnen Analysen kaum verglichen werden können. Dies war jedoch in der vorliegenden Arbeit sehr wohl möglich, außerdem wurde hier das Restgas qualitativ auf Phosphorwasserstoff geprüft. Hierbei ergab sich, daß sowohl schwefelsaure als auch neutrale Kupfersulfatlösung verschiedener Konzentration nicht im Stande ist, das Gas in brauchbarer Zeit vollständig zu absorbieren.

Nach A. Joannis braucht man zur vollständigen Absorption eines Moleküls Phosphorwasserstoff mehr als zwei Moleküle

[1] Comptes rendus **128** (1899) 1322.
[2] Gasanalytische Methoden 1913, 267.
[3] Ztschr. f. angew. Chem. **12** (1898) 53.

Kupfersulfat, oder für 10 ccm Gas 1 ccm konzentrierte Lösung, wobei Joannis nur in neutraler Lösung arbeitet.

Bei den hier auszuführenden Versuchen waren jedesmal ca. 20 ccm Phosphorwasserstoff zu absorbieren, sodaß theoretisch zwei ccm konzentrierte (40%ige) Lösung ausgereicht haben müßten. Jedoch wurden zunächst einige Versuche in weniger konzentrierter Lösung unternommen. Selbstverständlich war auch hier das notwendige Kupfersalz in großem Überschuß vorhanden. 8%ige neutrale Lösung wirkte anfangs gar nicht ein, dann wurden einige ccm absorbiert und nach 8 Minuten langem Schütteln war keine Volumenabnahme mehr zu beobachten, jedoch im Restgas noch Phosphorwasserstoff deutlich nachweisbar. Der zweite Versuch wurde mit derselben Konzentration in schwefelsaurer Lösung ausgeführt und verlief noch langsamer. Wenig besser wirkte 15%ige Lösung sowohl in neutraler als saurer Lösung. Es wurden nach 1 Minute von dem vorhandenen Phosphorwasserstoff ca. 50%, nach 2 Minuten ca. 75%, nach 3 Minuten ca. 90% absorbiert. Nach 5 Minuten Schütteln schien die Absorption quantitativ zu sein, jedoch enthielt das Restgas noch nachweisbare Mengen Phorphorwasserstoff. Nunmehr wurde gesättigte (40%ige) Lösung verwendet, zunächst ohne Schwefelsäurezusatz. Von ca. 20 ccm Phosphorwasserstoff waren nach 1 Minute erst 3,30 ccm, nach 2 Minuten 15 ccm, nach 3 Minuten 18,30 ccm absorbiert, und nach 5 Minuten war wieder im Restgas noch Phosphorwasserstoff nachzuweisen. Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure brachte genau dieselben Resultate. Zum Schluß wurde noch ein Versuch mit gesättigter Lösung mit viel Schwefelsäure (8% konzentrierte) gemacht, der aber noch langsamere Absorption ergab. Nach langem Schütteln waren 8 ccm absorbiert. Die Absorptionslösung roch nach Phosphorwasserstoff und darüber gehaltenes Silberpapier wurde geschwärzt. Nach diesen Erfahrungen kann Kupfersulfatlösung weder in neutraler, noch weniger aber in schwefelsaurer Lösung als brauchbares Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff bezeichnet werden.

Absorptionen mit $CuSO_4$.

% $CuSO_4$	Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
8%, neutral	101,00	759,50	20,50	18,40	18,22	$KMnO_4$: 18,71
8% + H_2SO_4	101,50	759,50	21,00	19,00	18,71[1]	
15% + H_2SO_4	101,90	759,00	21,50	18,90	18,55	
40%, neutral	102,60	759,00	20,50	18,90	18,42	
40% + H_2SO_4	101,70	759,00	20,00	18,60	18,29	

b) Ammoniakalische Kuprolösung.

Literaturangaben über das Verhalten dieser Lösung gegen Phosphorwasserstoff fehlen.

Bei der Herstellung der Lösung wurde von einer ca. 10%igen Kupfersulfatlösung ausgegangen, die ammoniakalisch gemacht und dann mit Hydroxylamin reduziert wurde. Da sich die Lösung durch den Luftsauerstoff sehr schnell wieder oxydiert, wurde zu den Absorptionen eine Doppelpipette verwendet, deren eine Hälfte mit Wasser gefüllt wurde. Die Absorptionen verliefen viel schneller als mit neutraler oder saurer Kupfersulfatlösung, blieben aber ebenfalls unvollständig. Die übergetretenen Ammoniakdämpfe wurden mit verdünnter Schwefelsäure absorbiert.

Absorptionen mit ($CuSO_4 + NH_3 + NH_2OH$).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
97,90	758,00	25,25	29,80	30,44	NaOCl: 31,55
95,10	756,00	23,50	28,40	29,86	
96,00	756,00	23,00	28,50	29,69	
98,30	756,00	20,00	29,10	29,60	
98,40	754,50	18,00	30,00	30,48	
101,00	750,00	17,00	30,80	30,50	

[1] Trotz scheinbar vollständiger Absorption im Restgas noch PH_3 nachgewiesen.

c) Fehlingsche Lösung.

Literaturangaben fehlen.

Auch hiermit wurde nur unvollständige Absorption erzielt, obwohl die Absorptionen anfangs ziemlich schnell verliefen. Die Lösung wurde durch Mischen von ca. 17%iger Kupfersulfatlösung mit 86%iger alkalischer Seignettesalzlösung erhalten.

Absorptionen mit Fehlingscher Lösung.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
97,90	761,00	22,50	21,00	21,16	$Na_2Cr_2O_7$ 25,75
101,10	759,00	21,00	21,60	21,37	
101,30	759,00	21,50	21,80	21,80	

d) Kupferchlorür.

Salzsaure Kupferchlorürlösung empfiehlt J. Riban[1] zur Absorption von Phosphorwasserstoff. Er hält dieses Reagens für besser als Kupfersulfat und führt damit im Eudiometer über Quecksilber quantitative Bestimmungen aus.

Nach A. Winkler[2] kann eine Lösung von 1 Teil Kupferchlorür in 10 Teilen 25%iger Salzsäure und 10 Teilen Wasser zur Reinigung des Acetylens von Phosphorwasserstoff benutzt werden.

In dieser Konzentration wurde das Reagens geprüft und erwies sich tatsächlich als das einzige kupferhaltige Absorptionsmittel, das schnell und quantitativ einwirkte. Jedoch mußten vor dem Ablesen der Volumenabnahme erst übergetretene Salzsäuredämpfe absorbiert werden.

Absorptionen mit ($Cu_2Cl_2 + HCl$).

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
102,00	761,00	22,00	26,30	25,78	$Na_2Cr_2O_7$ 25,75
99,30	759,00	21,00	25,60	25,78	
100,60	758,50	19,00	25,90	25,75	

[1] Comptes rendus **88** (1879) 581.

[2] Aus Vogel, das Acetylen, 1911.

6. Eisenoxydsalze.

Nach H. Rose[1] und P. Kulisch[2] wirken Ferrisalze zersetzend auf Phosphorwasserstoff unter Reduktion zu Ferrosalzen. Außerdem erwähnt Vogel[3] Ferrisalze als Bestandteil einiger Acetylenreinigungsmittel.

Die untersuchten Eisenoxydsalzlösungen erwiesen sich als vollkommen unbrauchbar. Ferrichlorid wurde in 50%iger salzsaurer Lösung angewandt und blieb trotz 10 Minuten langen Schüttelns ohne jede Einwirkung auf das Gas. Fast dasselbe Verhalten zeigte gesättigte Ferritartratlösung, die nach 3 Minuten Schütteln 5 ccm Phosphorwasserstoff absorbiert oder besser gelöst hatte. Die Flüssigkeit roch nach Phosphorwasserstoff und darüber gehaltenes Silbernitratpapier wurde geschwärzt.

Von weiteren Versuchen mit Eisenlösungen wurde abgesehen.

7. Verschiedene Reagentien.

a) Permanganatlösung.

Literaturangaben über Einwirkung von Permanganat auf Phosphorwasserstoff sind nur qualitativer Natur und sind bei der gewichtsanalytischen Untersuchung des Reagens angeführt.

$^1/_2$ normale neutrale Kaliumpermanganatlösung absorbierte bei einmaligem kurzen Schütteln von $^1/_2$ Minute fast quantitativ. Im Restgas waren nur noch sehr kleine Teile Phosphorwasserstoff nachweisbar, die aber durch nochmaliges Schütteln leicht ebenfalls absorbiert werden konnten. Versuche in schwefelsaurer Lösung hatten den gleichen Erfolg. Es schien zuerst, als sei die Absorption hier nicht vollständig, doch stellte es sich heraus, daß die saure Lösung bei der Absorption kleine Mengen Sauerstoff abgab, die erst noch mit Pyrogallol absorbiert werden mußten, ehe die Volumenabnahme dem tat-

[1] Nach Gmelin Kraut.
[2] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.
[3] Vogel, Das Acetylen, 1911.

sächlichen Gehalt an Phosphorwasserstoff entsprach. Da ein Unterschied in der Absorptionsfähigkeit zwischen neutraler und saurer Lösung nicht besteht, empfiehlt es sich, stets mit neutraler Lösung zu arbeiten.

Absorptionen mit $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$.

Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
99,00	759,00	20,00	18,50	18,68	
100,50	762,00	18,50	18,80	18,71	Chlor
100,80	764,00	19,50	18,80	18,65	18,71
100,00	764,00	20,50	18,60	18,60	

b) Bichromatlösungen.

Außer einem weiter unten genannten Patent sind über Bichromatlösungen in diesem Zusammenhange keine Angaben vorhanden.

Die Wirkung einer Lösung von 10% Kaliumbichromat und 2% konzentrierter Schwefelsäure war sehr mangelhaft. Nach 2 Minuten Schütteln waren im besten Falle 50% der vorhandenen Phosphorwasserstoffmenge absorbiert, und nach 10 Minuten Schütteln enthielt das Restgas immer noch Phosphorwasserstoff.

Bedeutend besser wirkte eine Lösung, die für die Reinigung von Acetylen patentiert ist[1]. Sie enthielt 30 Teile Natriumbichromat, 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 30 Teile Wasser. Die Absorption war nach 3 Minuten Schütteln quantitativ beendet, obwohl auch hier die Volumenabnahme unvollkommene Einwirkung anzuzeigen schien. Jedoch verursachte das in die Bürette übergetretener Sauerstoff, der von der Lösung während des Schüttelns abgegeben wurde. Er wurde mit Pyrogallol absorbiert und nunmehr ergaben sich die richtigen Werte.

[1] D. R. P. Nr. 116058 von Ullmann (nach Vogel, Das Acetylen.)

Absorptionen mit Bichromatlösungen.

	Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
$K_2Cr_2O_7$	99,80	756,00	20,50	17,10	17,13	$KMnO_4$
$+ H_2SO_4$	99,00	756,00	21,50	16,30	16,46	18,66
$Na_2Cr_2O_7$	94,90	763,00	22,50	24,40	25,71	Neßlers
$+ H_2SO_4$	98,30	763,00	24,00	25,40	25,84	Reagens
	100,80	760,50	20,00	26,00	25,79	25,83

c) Konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure mit Zusatz von arseniger Säure.

Auch diese Reagentien sind zur Reinigung von Acetylen patentiert[1]. Über die Menge der zuzusetzenden arsenigen Säure ist nichts gesagt. Es wurden hier in 100 ccm konzentrierter Salzsäure 10 g gelöst, die Schwefelsäure, die bedeutend weniger löste, damit gesättigt. Die Absorptionen verliefen sehr rasch, doch blieben geringe Mengen Phosphorwasserstoff im Restgas und waren auch durch längeres Schütteln nicht zu entfernen. Übergetretene Salzsäuredämpfe wurden mit Lauge absorbiert, die Schwefelsäure entwickelte bei der Absorption schweflige Säure, die ebenfalls mit Lauge weggenommen wurde.

Absorptionen mit konzentriertem HCl und $H_2SO_4 + As_2O_3$.

	Gas ccm	Ba mm	t	Absorbiert ccm	% PH_3	Gleichzeitig ergab
HCl	100,50	760,50	19,00	25,70	25,57	$Na_2Cr_2O_7$:
	100,00	760,50	20,00	25,50	25,50	25,78
H_2SO_4	101,10	763,00	20,50	25,80	25,52	$Na_2Cr_2O_7$:
	101,90	763,00	22,00	25,90	25,42	25,78

[1] D. R. P. Nr. 179994 von Jaubert (nach Vogel).

d) Ferricyankalium.

30 %ige Ferricyankaliumlösung hatte nach 10 Minuten Schütteln 5 ccm Phosphorwasserstoff absorbiert. Die Lösung roch jedoch nach dem Gas, und darüber gehaltenes Silberpapier wurde geschwärzt, besonders beim Erwärmen. Das Gas war also wohl nur in der Flüssigkeit gelöst.

e) Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd wurde in 3 %iger Lösung geprüft und war nach 5 Minuten Schütteln in neutraler und alkalischer Lösung ohne Einwirkung geblieben.

f) Ammoniumpersulfat.

Eine 10 %ige Lösung von Ammoniumpersulfat absorbierte in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung nach 5 Minuten Schütteln je 1,50—2,30 ccm.

C. Untersuchung verschiedener Reagentien auf ihre Verwendbarkeit zur maßanalytischen und gewichtsanalytischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff.

Wie in der Einleitung bereits ausgeführt wurde, war es der Zweck der folgenden Untersuchungen, die gewichtsanalytische Bestimmung des Phosphors als Phosphorsäure durchzuführen und zu prüfen, ob aus dem Verlauf der bei den Absorptionen stattfindenden Reaktionen sich noch andre Bestimmungsmethoden ableiten lassen.

Als Maßstab für die Richtigkeit der gefundenen Phosphormengen wurde der Phosphorgehalt der absorbierten Kubikzentimeter Phosphorwasserstoff genommen, der für jede Analyse nach Maßgabe der in den gasvolumetrischen Tabellen

beispielsweise angegebenen Absorptionsdaten berechnet wurde. Stimmten berechneter und gefundener Phosphor überein, so war damit einerseits das Ergebnis der gasvolumetrischen Bestimmung bestätigt, andrerseits aber die Zuverlässigkeit der für die gewichtsanalytische Bestimmung eingeschlagenen Wege bewiesen.

Obwohl für diese Versuche, dem Zwecke der Arbeit entsprechend, nur die quantitativ wirkenden Absorptionsmittel in Frage kamen, wurden auch einige weniger wirksame Reagentien untersucht. Dies betrifft $^1/_{10}$ normale Jodjodkaliumlösung und Silberacetat- sowie Silbersulfatlösung. Bei Jod wurde hierdurch Vorarbeit für die Analyse mit $^1/_2$ normaler Lösung geleistet, bei Silber war der Reaktionsverlauf aus dem Grunde von besonderem Interesse, weil hier keine NO_3-Ionen bei der Oxydation mitwirken konnten, was bei Silbernitrat möglich war.

1. Halogene.

a) Jod.

Wie erwähnt, waren Literaturangaben über Einwirkung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff auf Jodlösungen nicht zu finden.

Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde eine gemessene Menge eingestellter Jodlösung zu den Absorptionen des Gases verwendet und nachher der Überschuß des Jods zurücktitriert. Dabei ergab es sich, daß der Verbrauch viel zu gering war, als daß der Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure hätte oxydiert sein können, und übereinstimmend damit zeigte es sich, daß in der Reaktionsflüssigkeit höchstens Spuren von Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten. Aus diesem Grunde war es von vornherein das Bestreben, die oxydierende Einwirkung des Jod in irgendwelcher Weise zu befördern.

E. Rupp und A. Finck[1] haben Versuche angestellt über die Oxydation von phosphoriger Säure mit Jod. Danach

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **35** (1902) 3691.

verläuft die Reaktion außerordentlich langsam. Neutralisiert man aber den sich bildenden Jodwasserstoff mit Natriumbikarbonat, so vollzieht sich die Umsetzung in 1—2 Stunden. Wenn auch im vorliegenden Falle durchaus nicht feststand, daß die Oxydation bereits bis zur phosphorigen Säure gegangen war, sollte doch der Versuch gemacht werden, durch Zusatz von Natriumbikarbonat beschleunigend einzuwirken.

Die Absorptionslösung von Analyse 1 in Tabelle Ia wurde also sofort nach der Absorption mit überschüssigem Natriumbikarbonat versetzt und nicht nur 1—2 Stunden, wie Rupp und Finck angeben, sondern 24 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit $\frac{n}{2}$ Thiosulfatlösung titriert, nachdem die Kohlensäure durch Erhitzen mit Salzsäure vertrieben war, dann die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiamischung in der üblichen Weise die Phosphorsäure gefällt. Die Fällung ergab aber nur Spuren Niederschlag. Durch Kontrollversuche war vorher festgestellt worden, daß das bei der Titration entstehende Tetrathionat keinen störenden Einfluß auf die Phosphatfällung hatte. Diesem negativen Erfolg entsprach auch das aus der Titration berechnete Atomverhältnis $P : J = 1 : 4{,}338$, was

Tabelle Ia.

Analyse	I	II	III
Absorbierte ccm bei 0° und 760 mm	26,21	78,95	27,27
Berechneter P mg	36,08	109,85	37,93
Gefundener P mg	Spuren	14,37	15,31
Gefundener P %	—	14,39	40,37
Analyse begann nach	24 Stunden	sofort	72 Stunden

theoretisch[1] einem Gemisch von unterphosphoriger und phosphoriger Säure entsprechen würde, mit unterphosphoriger Säure als Hauptmenge.

Bei dem zweitem Versuch, schnellere Oxydation zu erreichen, wurde die Lösung mit einer zur Bindung des Jods gerade ausreichenden Menge Natronlauge versetzt und am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Bei Zusatz von überschüssigem NaOH zu Jodlösungen bildet sich neben NaJ intermediär NaOJ und dann $NaJO_3$. Beides konnte oxydierend wirken. Beim Erhitzen der Lösung war nun allerdings folgendes zu bedenken. Nach Davy[2] zersetzen sich nämlich sowohl unterphosphorige als auch phosphorige Säure oder ihre hinreichend konzentrierten Lösungen unter Bildung von Phosphorwasserstoff, wenn sie zum Sieden erhitzt werden. Der Phosphorwasserstoff würde natürlich entweichen, und daher könnten Verluste an Phosphor eintreten. Dieser Befürchtung wurde dadurch begegnet, daß ein mit Silbernitratlösung gefülltes Schlangenrohr vorgelegt wurde, in dem Phosphorwasserstoff absorbiert werden mußte. Da sich im Verlauf des Versuchs im Silbernitrat aber keine Abscheidung oder auch nur Trübung zeigte, konnte eine derartige Zersetzung nicht stattgefunden haben. Die von Davy verlangte „hinreichende Konzentration" war also wohl nicht vorhanden, oder die Entwicklung von Phosphorwasserstoff wurde durch die Gegenwart des Jodats verhindert.

Die Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt. Auf die be-

[1] Die Reaktionsgleichungen, die den verschiedenen Atomverhältnissen entsprechen, in denen Phosphorwasserstoff und Jod miteinander reagieren können, seien hier zusammengestellt:

1. P : J = 1 : 3 $PH_3 + 3J = P + 3HJ$,
2. P : J = 1 : 4 $PH_3 + 4J + 2H_2O = H_3PO_2 + 4HJ$,
3. P : J = 1 : 6 $PH_3 + 6J + 3H_2O = H_3PO_3 + 6HJ$,
4. P : J = 1 : 7 $2(PH_3 + 7J) + 6H_2O = H_4P_2O_6 + 14HJ$,
5. P : J = 1 : 8 $PH_3 + 8J + 4H_2O = H_3PO_4 + 8HJ$.

[2] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.

schriebene Art wurden zwei Analysen ausgeführt, Nr. 2 und 3 in Tabelle Ia. Sie unterschieden sich bei sonst gleicher Behandlung nur dadurch, daß Nr. 2 sofort nach der Absorption, Nr. 3 aber 72 Stunden danach in Angriff genommen wurde. Aus den gefundenen Phosphormengen, 14,39% und 40,37%, geht hervor, daß die Zeit ein sehr wesentlicher Faktor bei der Oxydation ist, daß aber gemäß den Angaben von Rupp und Finck die Reaktion ungemein langsam verläuft.

Schließlich wurde bei einem vierten Versuch in schwefelsaurer, bikarbonatalkalischer Lösung und ohne Zusätze unter Druck erhitzt. Zu dem Zwecke wurde die Absorptionslösung auf 250 ccm aufgefüllt, zu je 60 ccm in drei Druckflaschen gebracht, die Zusätze zugegeben und eine Stunde auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die drei Proben mit Thiosulfat titriert. Zum Vergleich wurde eine vierte Probe von 60 ccm sofort nach der Absorption ohne Zusätze und ohne Erhitzen titriert. Die aus den Ergebnissen berechneten Atomverhältnisse sind in Tabelle Ib zusammengestellt.

Tabelle Ib.

I. Mit H_2SO_4 erhitzt P : J	II. Mit $NaHCO_3$ P : J	III. Ohne Zusätze P : J	IV. Sofort titriert P : J
1 : 4,784	1 : 4,544	1 : 4,124	1 : 3,221

Die Atomverhältnisse der Proben I—III entsprechen einem Gemisch von unterphosphoriger und phosphoriger Säure, mit der ersteren als Hauptmenge. Das Atomverhältnis von Probe IV stellt dagegen nur ein Gemisch von Phosphor und unterphosphoriger Säure dar. Das Erhitzen unter Druck beförderte also die Oxydation etwas, ohne aber vollständig bis zur Phosphorsäure zu führen. In schwefelsaurer Lösung ist das Resultat relativ das beste.

Wie eben gesagt, entspricht das Atomverhältnis 1 : 3,221 einem Gemisch von Phosphor und unterphosphoriger Säure. Tatsächlich konnte auch der Phosphor, der zunächst, wahr-

scheinlich infolge der feinen Verteilung nicht zu sehen war, durch Kochen der titrierten Lösung zur Erscheinung gebracht werden. Er setzte sich als dunkler Niederschlag ab, wurde mit Salpetersäure oxydiert und durch Molybdänfällung identifiziert.

Die beschriebenen Erfahrungen führten zu der Erkenntnis, daß bei $\frac{n}{10}$ Jodjodkaliumlösung als Absorptionslösung das Gas nur in sehr geringem Maße oxydiert wird. Die weitere Oxydation vollzieht sich von selbst außerordentlich langsam und kann durch Zusatz von Natriumbikarbonat, Kochen der mit Natronlauge versetzten Lösung und Erhitzen unter Druck der schwefelsauren, bikarbonatalkalischen und ursprünglichen Lösung nur wenig beschleunigt werden.

Es wurden nunmehr Versuche angestellt mit $\frac{n}{2}$ Jodjodkaliumlösung, die, wie bereits erwähnt, sich auch bei der gasvolumetrischen Bestimmung als vorteilhafter erwiesen.

Die Lösungen wurden nach der Absorption zunächst einige Zeit (16—24 Stunden) sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde bei einigen Analysen der Stand der Oxydation durch Titration mit $\frac{n}{2}$ Thiosulfatlösung ermittelt. Diese drei Analysen finden sich in Tabelle Ic.

Tabelle Ic.

Analyse	I	II	III
Berechneter P mg	67,25	67,09	65,47
Aus d. Titration berechneter Jodverbrauch mg	1530,40	1634,10	1586,50
Atomverhältnis P : J	1 : 5,562	1 : 5,953	1 : 5,924
Titriert nach der Absorption	16 Stunden	24 Stunden	24 Stunden

Das Atomverhältnis, das bei Analyse I nach einer 16-stündigen Einwirkung des Jods gefunden wurde, würde einem

Gemisch von unterphosphoriger und phosphoriger Säure, mit der letzteren als Hauptmenge, entsprechen. Ließ man das Jod 24 Stunden einwirken, so ergaben sich, wie die Tabelle zeigt, Atomverhältnisse, die sehr nahe an 1:6 liegen, was einer Oxydation zu phosphoriger Säure gleichkommen würde. Man könnte also meinen, daß $\frac{n}{2}$ Jodjodkaliumlösung Phosphorwasserstoff in ungefähr 24 Stunden zu phosphoriger Säure oxydiert. Jedoch trifft dies nicht ganz zu. Wurden nämlich die titrierten Lösungen ammoniakalsich gemacht und mit Magnesiamischung versetzt, so waren immer Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen. Daraus geht hervor, daß der tatsächliche Verlauf der Reaktion nicht ganz dem aus der Titration gezogenen Schlusse entspricht, sondern daß Teile Phosphorwasserstoff immer zu Phosphorsäure oxydiert werden, bei andern infolgedessen die Oxydation noch nicht bis zur phosphorigen Säure gelangt sein kann.

Es war zu erwarten, daß bei noch längerer Einwirkung schließlich nur Phosphorsäure resultieren würde. Diese Reaktion verläuft aber, wie Rupp und Finck betonen, und wie die bisherigen Ergebnisse auch bestätigen, für eine brauchbare Methode zu langsam. Es kam also jetzt wieder darauf an, den Reaktionsverlauf zu beschleunigen, gegebenen Falles die Oxydation in kürzerer Zeit mit andern Oxydationsmitteln zu erreichen.

Zunächst wurde der beschleunigende Einfluß der Neutralisation durch Natriumbikarbonat auch für die jetzt verwendete Konzentration der Jodlösung geprüft. Es muß auch an dieser Stelle wieder bemerkt werden, daß Rupp und Finck nur von phosphoriger Säure sprechen, während im vorliegenden Falle sofort nach der Absorption die verschiedensten Oxydationsstufen nebeneinander vorhanden waren. Bei der so behandelten Analyse wurde die Lösung mit Natriumbikarbonat versetzt und 16 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Kohlensäure durch Erhitzen mit Salzsäure vertrieben, hierauf die Lösung ammoniakalisch gemacht, ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfatlösung entfärbt, und die Phosphorsäure als Magnesium-

ammoniumphosphat gefällt. Das Resultat dieser Analyse ist unter I in Tabelle Id zu finden und zeigt, daß auch hier wieder keine quantitative Oxydation stattgefunden hat.

Nach diesen Versuchen erschien es aussichtslos, die Oxydation des Phosphorwasserstoffs durch Jod so zu leiten, daß zum Schluß sämtlicher in Lösung gegangener Phosphor in ein und derselben Oxydationsstufe vorhanden ist. Vielmehr ist das Verhältnis der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Phosphors je nach der Konzentration, Temperatur, Einwirkungsdauer und verschiedener andrer Umstände ein stets wechselndes. Es ist also nicht möglich, aus der Ermittelung des verbrauchten Jods einen auch nur annähernden Schluß auf die Menge des absorbierten Phosphorwasserstoffs zu ziehen.

Eine noch weit größere Konzentration der Jodlösung könnte vielleicht eine bessere Oxydation bewirken. Aber auch in diesem Falle würde das erstrebte Ziel nicht erreicht werden, da dann mit der größeren zurück zu titrierenden Jodmenge die Ungenauigkeit der Analyse derart zunehmen würde, daß damit doch nichts gewonnen wäre.

Um nun die aus der Absorption berechneten Resultate mit der Menge des nachher in der Lösung befindlichen Phosphors vergleichen zu können, blieb nichts andres übrig, als mit Hilfe andrer Oxydationsmittel die Oxydation zu vollenden und dann die entstandene Phosphorsäure zu bestimmen.

Die Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf Salze der Überschwefelsäure. Es fand sich eine Angabe von W. Federlin[1], nach der die Oxydation von phosphoriger Säure durch Persulfat zwar langsam verläuft, daß aber Jodwasserstoff die Reaktion katalytisch beschleunigt. Nun war in dem Analysenmateriale Jodwasserstoff an sich schon vorhanden, sodaß mit Persulfat sehr bequem einige Versuche gemacht werden konnten. Zunächst wurde Kaliumpersulfat verwendet, daß aber wegen seiner Schwerlöslichkeit durch das leichtlösliche Ammonium-

[1] Ztschr. f. phys. Chemie **41** (1902) 565.

salz besser ersetzt wurde. Bei Analyse II in Tabelle Id wurde die Absorptionslösung auf 250 ccm aufgefüllt und 2 Proben von je 100 ccm in Ammoniak eingetragen. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat entfärbt, dann festes Persulfat zugegeben und erhitzt. Das Persulfat zersetzte das in der Lösung vorhandene Jodkalium unter Jodabscheidung, die unter dem Einfluß des überschüssigen Thiosulfats wieder verschwand. In beiden Proben wurde mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt und sehr gut übereinstimmende, aber ungenügende Werte gefunden. In der Tabelle ist das Mittel aus beiden Versuchen angegeben.

Tabelle Id.

Analyse		I	II	III	IV
Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm		48,73	47,88	47,52	46,07
Berechneter P mg		67,25	66,59	66,11	64,06
Nach verschiedener Behandlung der Analysen als H_3PO_4 gefundener P mg und %	Mit $NaHCO_3$ 16 Stunden stehen gelassen	21,04 mg = 31,28%	—	—	—
	Mit Persulfat in ammoniakalischer Lösung erhitzt	—	14,61 mg = 21,96%	—	—
	Mit Persulfat in HJ-saurer Lösung 22 Stunden stehen gelassen	—	—	Spuren	—
	Mit Persulfat in bikarb.-alkal. Lösung 22 Stunden stehen gelassen	—	—	Spuren	—
	Mit Perhydrol erhitzt und 22 Stunden stehen gelassen	—	—	26,03 mg = 39,38%	—
	Mit Perhydrol erhitzt und mit Persulfat 22 Stunden stehen gelassen	—	—	46,34 mg = 67,09%	54,89 mg = 85,69%

Nach diesem Mißerfolg wurde bei Analyse III der Tabelle die Einwirkung des Persulfats in der ursprünglichen, also sauren Lösung und in bikarbonatalkalischer Lösung bei längerer Dauer erprobt. Ferner sollte diese Analyse Aufschluß geben, ob sich 30%iges Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol, Merck) in unsprünglicher (saurer) Lösung als Oxydationsmittel eignet. Schließlich wurden in derselben Analyse Persulfat und Perhydrol kombiniert. Die Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt und davon 4 Proben von je 50 ccm genommen. Probe I wurde mit Ammoniumpersulfat versetzt, bis zum Sieden erhitzt und 22 Stunden stehen gelassen. Hiernach wurde in Ammoniak gegeben, Jod mit Thiosulfat entfärbt und mit Magnesiummischung die Phosphorsäure gefällt. Probe II wurde bikarbonatalkalisch gemacht, mit Persulfat versetzt und dann behandelt wie Probe I. Probe III wurde mit Perhydrol erhitzt. Weitere Behandlung wie bei I und II. Probe IV wurde mit Perhydrol erhitzt, dann mit Persulfat versetzt und 22 Stunden stehen gelassen. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Arbeitsweise bei den Proben I und II gar keinen Erfolg hatte, während bei Probe III 39% und bei Probe IV 67% Phosphor gefunden wurden. Dieses letzte, offenbar beste Verfahren, wurde in Analyse IV wiederholt, wobei die Gesamtmenge der Lösung benutzt wurde. Der gefundene Wert zeigte zwar einen Fortschritt, war aber immer noch ungenügend.

Es war nun die Frage, welchem Umstand man den Fehler zuschreiben sollte. Erstens war es nicht ausgeschlossen, daß beim Erhitzen der Lösungen durch Zersetzung von phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff entwich. Zweitens konnte ungenügende Wirkung der Oxydationsmittel angenommen werden. Diese wieder konnte an zu geringer Menge, beim Perhydrol auch daran liegen, daß es infolge längerer Aufbewahrung nicht mehr recht wirksam war. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad, Verwendung von frischem Perhydrol, und Steigerung der Mengen von Perhydrol und Persulfat wurde diesen Erwägungen Rechnung getragen. Im übrigen war

es möglich, daß eines der benutzten Oxydationsmittel bei Ausschaltung der erwähnten Fehlerquellen für sich allein genügte. Es wurden deshalb jetzt von 250 ccm Absorptionslösung 4 Proben zu 50 ccm genommen und davon zwei mit je 5 ccm frischem Perhydrol versetzt und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt. Die andern beiden Proben wurden mit je 1 g Ammoniumpersulfat versetzt und ebenfalls $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus den Lösungen wurde dann in der mehrfach erwähnten Weise die Phosphorsäure gefällt. Die Resultate waren durchaus befriedigend und finden sich in ihren Mittelwerten in Tabelle Ie. Zur Kontrolle dieser Analyse wurden bei der nächsten zwei Proben zu je 100 ccm behandelt wie oben I und II, bezw. III und IV. Tabelle Ie zeigt auch diese Resultate.

Tabelle Ie.

Analyse	I	II
Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	45,64	41,78
Berechneter Phospor mg	63,52	58,10
Mit H_2O_2 behandelt: gefunden P, mg und %	63,62 mg = 100,16 %	23,75 mg = 40,84 %
Mit Persulfat behandelt: gefunden P, mg und %	63,60 mg = 100,10 %	57,83 mg = 99,51 %

Während das Resultat der mit Persulfat behandelten Probe II der zweiten Analyse die Richtigkeit des entsprechenden Wertes der ersten bestätigt, ist dies bei der mit Perhydrol behandelten Probe I durchaus nicht der Fall. Die Behandlung der Analysen war vollkommen gleich, nur war die erste 24 Stunden, die zweite sofort nach der Absorption in Angriff genommen worden. Wenn also die erste kein Zufallserfolg sein sollte, so mußte angenommen werden, daß die Oxydation durch Jod erst bis zu einem gewissen Stadium gekommen

sein muß, ehe die weitere Oxydation erfolgreich mit Perhydrol geschehen kann. Die Frage, wann dieser Zeitpunkt eintritt, beantworteten die beiden Analysen, deren Daten in Tabelle If zusammengestellt sind. Beide Male wurden von den auf 250 ccm aufgefüllten Lösungen 4 Proben von je 50 ccm folgendermaßen behandelt. Probe I sofort nach der Absorption mit 3 ccm Perhydrol in der oben beschriebenen Weise behandelt, Probe II ebenso nach 3 Stunden, Probe III nach 6 Stunden und Probe IV nach 24 Stunden.

Tabelle If.

Analyse	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° u. 760 mm	Berechneter P mg	Sofort mg u. % P	Nach 3 Std. mg u. % P	Nach 6 Std. mg u. % P	Nach 21 Std. mg u. % P
I	44,52	61,91	44,26 mg = 71,47 %	24,78 mg = 40,02 %	39,11 mg = 63,17 %	61,95 mg = 100,10 %
II	44,43	61,79	14,75 mg = 23,87 %	36,74 mg = 59,47 %	37,45 mg = 60,61 %	60,95 mg = 98,68 %

Aus der Tabelle geht hervor, daß 24 Stunden nach der Absorption erfolgreich mit Perhydrol oxydiert werden kann. Bei der zweiten Analyse ist ein regelmäßiges Steigen des gefundenen Phosphors zu konstatieren, während bei der ersten der erste Wert aus der Reihe herausfällt. Welchem Umstand dies zuzuschreiben war, wurde nicht ermittelt. Es sei noch erwähnt, daß gleichzeitig mit den verschiedenen Proben der zweiten Analyse in Tabelle If jedesmal 10 ccm der ursprünglichen Lösung titriert wurden. Die Titer fielen mit dem Wachsen der gefundenen Phosphormenge.

Nach den gemachten Erfahrungen kann man annehmen, daß Perhydrol erst dann vollständig einwirkt, wenn die Hauptmenge des Phosphors durch Jod zu phosphoriger Säure oxydiert ist. Denn dieses Stadium der Oxydation ist nach dem früher Gesagten nach ca. 24 Stunden erreicht.

Mit Ammoniumpersulfat in genügendem Überschuß kann dagegen die Oxydation sofort nach der Absorption vervollständigt werden.

b) Brom.

Nach C. Willgerodt[1] wird bei Absorptionen mit Bromwasser Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure oxydiert, die nach Vertreiben des überschüssigen Broms durch Erhitzen auf dem Wasserbade bestimmt werden kann.

Einen Einblick in den Reaktionsverlauf mußte die gewichtsanalytische Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure ergeben. Eine Titration der Absorptionslösung wurde zwar versucht, aber selbst bei verdünntem Bromwasser als zu ungenau wieder aufgegeben. Wegen der stets über der Flüssigkeit stehenden Bromdämpfe war es schon schwierig, den Titer der Lösung festzustellen. Dann entwichen während der Absorption aus der Pipette stets beträchtliche Mengen Brom, außerdem traten dadurch Verluste ein, daß sich von dem in die Bürette übergetretenen Brom ein allerdings kleiner Teil in der Sperrflüssigkeit der Bürette löste. Schließlich war das von der Lauge absorbierte Halogen der bequemen Bestimmung entzogen. Aus diesen Gründen wurde von der Titration abgesehen, und die Gesamtmenge der Lösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet. Diese geschah bei den ersten beiden Analysen in folgender Weise. Die Lösung wurde nach der Vorschrift von Willgerodt zur Vertreibung des Broms und zur Erreichung größerer Konzentration auf dem Wasserbade eingedampft und dann nach der von R. Woy[2] angegebenen Weise mit Ammonnitrat, Salpetersäure und Ammoniummolybdat die Phosphorsäure gefällt. Der Niederschlag wurde nach Finkener[3] weiter behandelt und demgemäß als

$$PO_4(NH_4)_3, 12\,MoO_3$$

gewogen. Da sich bei den so behandelten Analysen Phosphordifferenzen zeigten, wurde eine Einwirkung des Broms auf unvollständig oxydierte Teile bei Siedehitze angestrebt und bei einer dritten Analyse einige Zeit am Rückflußkühler ge-

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. **28** (1895) 2107.
[2] Treadwell, Quantitative Analyse 1913, 367.
[3] Treadwell, Quantitative Analyse 1913, 369.

kocht. Trotz des Kühlers war das Brom nach höchstens 20 Minuten entwichen und das Resultat der Analyse war immer noch fehlerhaft. Schließlich wurde bei einer vierten und fünften Analyse nach dem Kochen am Rückflußkühler reichlich konzentrierte Salpetersäure zugegeben, und wiederholt zur Trockne eingedampft, um eventuell hierdurch vollständige Oxydation zu erreichen. Tabelle IIa stellt diese fünf Analysen zusammen.

Tabelle IIa.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Fehler in mg
I	26,85	37,36	32,64	87,16	—4,72
II	29,12	40,50	36,72	90,65	—3,78
III	28,97	40,31	34,12	84,41	—6,19
IV	28,46	39,86	38,33	96,14	—1,53
V	27,95	38,88	35,42	91,09	—3,46

Die Phosphordifferenzen schwanken zwischen —6,19 und —1,53 mg. Die Ursache dieser Fehlbeträge konnte in ungenügender Oxydation, in Analysenfehlern oder in dem Umstande zu suchen sein, daß sich vielleicht Phosphorbromide bildeten, die beim Wegdampfen des Broms mit entwichen. Dieser Möglichkeit wurde zunächst das meiste Gewicht beigelegt. Nun werden allerdings sowohl Phosphortribromid als auch Pentabromid durch Wasser zerlegt in $H_3PO_3 + HBr$ einerseits und $H_3PO_4 + HBr$ andrerseits. Die bei der Zersetzung des Tribromids entstehende phosphorige Säure könnte sich aber nach Davy beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzen. Dieser würde entweichen und in der Analyse eine Phosphordifferenz verursachen. Allerdings konnte beim Kochen am Rückflußkühler mit Silberpapier niemals Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden; trotzdem schien es wünschenswert, das freie Brom nicht durch Erhitzen aus der Lösung herauszuschaffen, sondern es zu binden. Dies geschah in einfacher Weise dadurch, daß die Lösung un-

mittelbar nach der Absorption in überschüssigen Ammoniak eingetragen wurde. Zur Vermeidung der Bildung von Bromstickstoff wurde das Eintragen langsam unter stetem Umschwenken vorgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde dann mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt. Die in dieser Weise ausgeführten Analysen lieferten gute Werte und sind in Tabelle IIb zusammengestellt.

Tabelle IIb.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz mg
I	27,56	38,43	37,58	97,79	—0,85
II	28,97	40,29	39,72	98,58	—0,57
III	29,17	40,57	40,11	98,86	—0,46

Bei der Arbeitsweise dieser Analysen wurde zwar von der Annahme ausgegangen, daß die Fehler der früheren ihre Ursache in der Bildung von Bromiden hatten. Diese Meinung konnte aber später nicht aufrecht erhalten werden. Gesetzt den Fall, es bildete sich wirklich Phosphortribromid (das Pentabromid konnte nicht schaden, denn es zersetzt sich mit Wasser zu Phosphorsäure und Bromwasserstoff), so würde die bei der Zersetzung gebildete phosphorige Säure von Brom wohl sicher zu Phosphorsäure oxydiert werden, und zwar, da die Einwirkung auf Phosphorwasserstoff schnell erfolgt und auch nach den fehlerhaften Analysen fast vollständig zu Phosphorsäure führt, ebenfalls sofort, sodaß irgendwelche Verluste durch entweichenden Phosphorwasserstoff beim Erhitzen nicht zu befürchten wären. Es blieb also nur noch die Möglichkeit zu bedenken, daß die Zersetzung der Bromide durch Wasser nicht vollständig war oder daß beim Eindampfen eine Rückbildung eintrat. Zur Aufklärung dieser Fragen wurde eine genau bekannte Menge Phosphorpentabromid durch Wasser zersetzt und zwei Proben der Lösung mit Brom, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, also unter

den Bedingungen der Analysen in Tabelle IIa auf dem Wasserbad eingedampft und im Rückstand die Phosphorsäure nach Woy bestimmt. Zwei weitere Proben wurden wie die Analysen der Tabelle IIb direkt in Ammoniak gegeben und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Alle 4 Analysen lieferten Werte, die sowohl unter sich, als auch mit dem berechneten gut übereinstimmten. Hierdurch war der Beweis erbracht, daß die Zersetzung des Pentabromids quantitativ ist und daß auch beim Eindampfen unter den obigen Bedingungen keine Rückbildung eintritt.

Der Erfolg, der mit der Arbeitsweise der Analysen in Tabelle IIb erzielt wurde, beruht also wohl darauf, daß sie die Möglichkeit von mechanischen Verlusten am meisten ausschließt. Die Lösung kann direkt aus der Pipette in Ammoniak gegeben werden und die Fällung erfolgt dann in demselben Gefäß.

Bei der Untersuchung der Bromidbromatlösungen wurde ein Versuch gemacht, den Reaktionsverlauf titrimetrisch zu verfolgen. Um Verluste durch entweichende Bromdämpfe zu vermeiden, wurde zur Absorption eine Doppelpipette verwendet, deren dritte Kugel mit Natronlauge gefüllt war. Nach der Titration der Absorptionslösung mußte sowohl die Natronlauge in der Doppelpipette, als auch die zur Absorption der in die Bürette übergetretenen Bromdämpfe benutzte Lauge angesäuert und das Brom titriert werden. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln traten aber doch Bromverluste ein, sodaß ein zu hoher Bromverbrauch gefunden wurde. Aus diesem Grunde wurde die Titration nur bei einer Analyse ausgeführt. Immerhin zeigt das berechnete Atomverhältnis P : Br = 1 : 8,984, daß die Oxydation bis zur Phosphorsäure gehen muß.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors wurden die bei Bromwasser gemachten Erfahrungen benutzt. Die Lösungen wurden langsam in Ammoniak eingetragen und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Tabelle IIc zeigt die Resultate.

Tabelle IIc.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz in mg
I	55,97	77,85	77,83	99,97	—0,02
II	56,88	79,11	77,69	98,19	—1,42
III	63,75	88,66	86,86	96,79	—1,80

Es ist noch zu erwähnen, daß die Fällung der Phosphorsäure sofort nach der Absorption geschehen kann. Bei einer Analyse wurde die Lösung in zwei Teile geteilt, und in dem einen sofort, im andern nach 24 Stunden gefällt. Beide Male wurden aber die gleichen Werte gefunden. Die quantitative Oxydation des Gases zu Phosphorsäure ist also nicht abhängig von der Dauer der Einwirkung des Broms, sondern erfolgt augenblicklich.

c) Chlor.

Literaturangaben, die hier in Frage kommen, sind nicht vorhanden.

Die drei zunächst zu den Absorptionen verwendeten Lösungen (0,05-, 0,16- und 0,33 %ig) wurden qualitativ auf Phosphorsäure geprüft und beträchtliche Mengen gefunden. Bei der quantitativen Analyse der 0,16 %igen Lösung stellte es sich aber heraus, daß nicht aller Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure oxydiert war. Dieses Resultat war ja auch zu erwarten, denn die zur Absorption benutzten 150 ccm Absorptionsmittel enthielten nur 0,24 g Chlor, die zwar theoretisch zur völligen Oxydation des vorhandenen Phosphors (ca. 24 mg) ausgereicht hätten, praktisch aber doch nicht genügen konnten. Da nun oberhalb 0,16 % Chlor Entzündungsgefahr eintrat, erschien es nicht ratsam, das Absorptionsmittel schon für die Absorption zu verstärken, sondern der zur völligen Oxydation nötige Chlorüberschuß wurde erst nachher zugegeben. In dieser Weise wurde bei den folgenden Analysen verfahren. Die Absorption geschah

mit 0,16 %iger Lösung, der nachher noch ca. 50 ccm gesättigtes Chlorwasser hinzugefügt wurden. Die Flüssigkeit wurde dann ammoniakalisch gemacht und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Es ergaben sich sehr gute Werte, die in Tabelle III zusammengestellt sind.

Tabelle III.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz in mg
I	17,68	24,58	24,82	101,00	+0,24
II	17,51	24,34	24,40	100,20	+0,06
III	17,68	24,58	24,36	99,10	−0,22
IV	17,60	24,47	24,31	99,31	−0,16

Besondere Ermittelungen über die Menge des verbrauchten Chlors wurden zur Feststellung des Reaktionsverlaufs nicht angestellt, denn nach den Erfahrungen der Gewichtsanalyse und nach den bei der Absorption auftretenden weißen Nebeln schien für eine 0,16 %ige Lösung folgender Schluß berechtigt. Die Reaktion verläuft intermediär unter Bildung von Phosphorpenta- und -trichlorid, die sich dann mit Wasser zu Phosphorsäure und Salzsäure, bezw. phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzen.

1. $PH_3 + 8Cl = PCl_5 + 3HCl$,
2. $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$.

1. $PH_3 + 6Cl = PCl_3 + 3HCl$,
2. $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$.

Durch Zufügen weiterer Chlormengen wird die phosphorige Säure nach $H_3PO_3 + 2Cl + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl$ vollständig oxydiert. Wäre von vornherein ein größerer Chlorüberschuß vorhanden, so würde die Oxydation gleich quantitativ zu Phosphorsäure führen, doch würde man dann entweder mit der Explosionsgefahr zu rechnen haben, oder bei Anwendung einer unverhältnismäßig großen Gaspipette ein unbequemeres

Arbeiten bei der Absorption sowohl wie bei der Gewichtsanalyse bekommen.

2. Halogensauerstoffsäuren.

a) Unterchlorige Säure.

Nach Balard[1] und Dalton[2] bildet sich bei Einwirkung wässriger unterchloriger Säure auf Phosphorwasserstoff Phosphorsäure und Salzsäure; Chlorkalk zeigt ähnliches Verhalten.

Nach G. Lunge und E. Cedercreutz[3] wird Phosphorwasserstoff beim Durchleiten durch 2—3 %ige Natriumhypochloritlösung zu Phosphorsäure oxydiert, die mit Magnesiamischung ohne vorherige Zerstörung des Hypochlorits gefällt werden kann. In Hempels mehrfach zitiertes Lehrbuch ist diese Methode übernommen, wobei aber ein Hinweis auf die Konzentration der Lösung fehlt.

Die Herstellung der für die folgenden Versuche benutzten Hypochloritlösung ist im gasvolumetrischen Teil der Arbeit erwähnt, hier sei wiederholt, daß die Lösung ca. 1,50 % NaOCl enthielt.

Zunächst sollte festgestellt werden, in welcher Weise Phosphorwasserstoff und Hypochlorit miteinander reagieren. Dazu diente die Titration der Lösung und die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure. Die Titration geschah mit $^1/_2$ normaler As_2O_3-Lösung, und zwar wurde der Titer der Hypochloritlösung jedesmal kurz vor der Absorption ermittelt. Der Einfluß von Luft und Licht bedingt nämlich gewisse Titeränderungen, wie von H. Reckleben und G. Lockemann[4] gezeigt worden ist.

Die Ergebnisse der Titration von drei Analysen sind in Tabelle IVa zusammengestellt.

---

[1] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.
[2] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.
[3] Ztschr. f. angew. Chemie **11** (1897) 651.
[4] Ztschr. f. analyt. Chemie **47** (1908) 112.

Tabelle IVa.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter Phosphor mg	Aus der Titration berechneter O_2-Verbrauch mg	Atomverhältnis P : O
I	54,83	76,25	76,70	1 : 1,952
II	55,23	76,80	73,40	1 : 1,850
III	76,47	78,56	75,16	1 : 1,857

Die Verhältniszahlen dieser Analysen stimmen gut überein und liegen nahe an 1 : 2, was theoretisch einer Oxydation zu unterphosphoriger Säure entsprechen würde, die also nach der Formel $PH_3 + 2NaOCl = H_3PO_2 + 2NaCl$ verlaufen würde. Die drei Titrationen wurden unmittelbar nach der Absorption vorgenommen und ihre Resultate gelten nur für diesen Zeitpunkt. Dies lehrte die gewichtsanalytische Prüfung auf Phosphorsäure. Diese wurde in der Weise ausgeführt, daß entweder die Gesamtmenge der Absorptionslösung oder gemessene Mengen in geringen Überschuß von Ammoniak eingetragen wurden, und mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure geprüft wurde. Vorher waren zwei Kontrollversuche angestellt worden, bei denen eine bekannte Menge Phosphat unter den gleichen Bedingungen bestimmt wurde, die bei den obigen Analysen vorlagen. Das Resultat war, daß bei Gegenwart von Hypochlorit die Fällung mit Magnesiamischung gute Werte ergibt. Hierdurch wird dieser Teil der entsprechenden Angabe von Lunge und Cedercreutz bestätigt.

Wurde die Prüfung auf Phosphorsäure gleichzeitig mit der Titration, also unmittelbar nach der Absorption, vorgenommen, so verlief sie negativ, nach einigen Stunden wurden Spuren von Phosphat gefunden, und dann wuchs der Phosphatniederschlag mit der Zeit, die zwischen Absorption und Prüfung verstrichen war. Es wurden 24 Stunden nach der Absorption ca. 39 % der berechneten Phosphormenge gefunden und nach 48 Stunden ca. 64 %. Hieraus geht hervor, daß die Einwirkung des Hypochlorits allmählich fortschreitet und wahrscheinlich schließlich quantitativ zur Phos-

phorsäure führen könnte. Es lag nahe, diese sehr langsame Reaktion durch Verstärkung der Konzentration abzukürzen oder überhaupt zu den Absorptionen von vornherein konzentriertere Lösungen zu verwenden. Da aber die Schnelligkeit der Absorption auch mit verdünnten Lösungen nichts zu wünschen übrig ließ, diese Lösungen außerdem sehr bequem aus dem käuflichen Eau de Javelle erhalten werden können, so beschäftigten sich die weiteren Versuche damit, schnelle und vollkommene Oxydation mit Hilfe anderer Reagentien zu erreichen. Zunächst wurde die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure erprobt. Die Arbeitsweise war folgende: Die Lösung wurde auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft und dann mit konzentrierter Salzsäure übergossen. Dies geschah, um das Chlor des Hypochlorits auszutreiben, das bei der späteren Fällung der Phosphorsäure nach Woy störend wirken würde. Der Rückstand wurde nunmehr wiederholt mit konzentrierter Salpetersäure übergossen und zur Trockne eingedampft. Der zum Schluß verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, und aus der Lösung nach Woy die Phosphorsäure gefällt und nach Finkener als $PO_4(NH_4)_3$, $12MoO_3$ gewogen.

Die Ergebnisse der beiden durchgeführten Analysen finden sich in Tabelle IVb.

Tabelle IVb.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz in mg
I	54,83	76,25	71,23	93,41	5,02
II	55,23	76,80	69,20	90,10	—7,60

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß in dieser Weise nicht die Gesamtmenge des Phosphors gefunden wird.

Die Aufmerksamkeit richtete sich jetzt auf Brom und Chlor. Die Absorptionen mit Brom- und Chlorwasser hatten vollkommene Oxydation zu Phosphorsäure ergeben, wenn die Halogene in genügendem Überschuß vorhanden waren. Es war

also anzunehmen, daß sie auch hier gute Dienste leisten würden. Diese Annahme erwies sich in beiden Fällen als richtig. Die gesamte Absorptionslösung oder gemessene Teile wurden in einem Kolben mit Brom oder auch Bromwasser bis zur dunklen Gelbfärbung versetzt. Dann wurde analog dem bei Brom beschriebenen Verfahren in Ammoniak eingetragen und mit Magnesiamischung gefällt. Es war nicht nötig, das Brom länger als einige Minuten einwirken zu lassen. Auf diese Weise wurden Werte gefunden, die gut mit den berechneten übereinstimmten. Sie sind in Tabelle IVc unter I—IV enthalten.

Noch einfacher gestaltete sich die weitere Oxydation mit Chlor. Die Absorptionslösung brauchte nur mit Salzsäure angesäuert zu werden; das reichlich freiwerdende Chlor verrichtete dann die Oxydationsarbeit sofort. Die Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Die Analysen V—VII in Tabelle IVc sind auf diese Weise behandelt.

Tabelle IVc.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz in mg
I	55,47	77,13	77,13	100,00	±0,0
II	28,19	39,19	38,57	98,88	−0,62
III	47,90	66,60	67,47	101,70	+0,87
IV	52,20	72,52	72,75	100,30	+0,23
V	15,35	21,60	21,91	101,40	+0,31
VI	17,04	23,70	23,80	100,40	+0,10
VII	16,18	22,50	22,69	100,80	+0,19

Während sich also Hypochlorit zur gasvolumetrischen Bestimmung gut eignet, muß für die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure die Oxydation erst vervollständigt werden, damit man brauchbare Resultate bekommt. Aus diesem Grunde ist auch ein Schluß auf den Phosphorgehalt aus der Titration des Hypochlorites unzulässig.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß auch versucht wurde, mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren. Es geschah

dies bei einigen der oben erwähnten Analysen, bei denen ohne weitere Oxydation mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure geprüft worden war. Es wurde von den geringen Niederschlägen abfiltriert und die Filtrate mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Es fand zwar eine Oxydation statt, sodaß neue Niederschläge entstanden, trotzdem waren aber die Fehler noch sehr groß. Außerdem waren die Niederschläge nicht rein, sodaß diese Versuche wieder aufgegeben wurden.

Ferner ist noch ein Versuch zu nennen, der gemacht wurde, um den Phosphor, der in Form niedrigerer Oxydationsstufen der gewichtsanalytischen Bestimmung nicht ohne weiteres zugänglich war, zu titrieren.

J. Pinsker[1] hat ein Verfahren ermittelt, nach dem Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure einzeln und nebeneinander titriert werden können. Die gleichzeitige Titration aller drei Säuren kann mit Permanganat geschehen, wobei sie zu Phosphorsäure oxydiert werden.

Dieses Verfahren wurde benutzt. Nach einigen Vorversuchen, die sich damit befaßten, vor der Titration das Hypochlorit zu zerstören, wurde die Absorptionslösung in der von Pinsker angegebenen Weise mit Kaliumpermanganat $\left(\frac{n}{2}\right)$ titriert. Jedoch war niemals irgendwelcher Verbrauch von Permanganat zu verzeichnen. Es mußte angenommen werden, daß die Pinskersche Methode für größere Verdünnungen keine Geltung hatte. Denn durch das Herausspülen aus der Gaspipette und nachfolgendes Auffüllen war der Phosphor, der im Maximum ca. 80 mg betrug, auf 250 ccm Flüssigkeit verteilt. Pinsker verwendet aber zu seinen Versuchen Lösungen, die in derselben Menge mindestens 250 mg Phosphor enthielten.

b) Bromsäure.

Literaturangaben über Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Lösungen von Bromsäure oder Bromaten wurden nicht gefunden.

---

[1] Inaugural-Dissertation, Berlin 1909.

Im gasvolumetrischen Teil wurde erwähnt, daß bei Verwendung derselben Menge Absorptionsmittel zu zwei und mehr Absorptionen diese bedeutend schneller verliefen als die erste. Dies läßt sich damit erklären, daß keine einheitliche Reaktion stattfindet. Außer dem Bromat wirkt das freie Brom, sobald es einmal da ist, ebenfalls oxydierend ein. Es konnte beobachtet werden, daß die vom freien Brom gelb gefärbte Lösung im gasgefüllten Teil der Pipette beim Schütteln rasch farblos wurde, dann wieder Bromfärbung auftrat, wieder verschwand, bis endlich bleibende Bromfärbung vorhanden war. Wahrscheinlich leitet also das Bromat die Reaktion ein, und das freie Brom, das vom Bromat immer neu geliefert wird, leistet die Hauptarbeit.

Dieselben Gründe, die beim Arbeiten mit Bromwasser angegeben sind, waren auch hier maßgebend, daß auf die Titration des verbrauchten Oxydationsmittels oder des bei der Reaktion entstandenen Broms verzichtet werden mußte.

Auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure wurden die Erfahrungen benutzt, die bei Brom gemacht worden waren. Es war anzunehmen, daß die Oxydation auch hier vollständig sein würde. Die Lösung wurde langsam in Ammoniak eingetragen und dann mit Magnesiamischung gefällt. Analyse I in Tabelle V zeigt aber, daß auf diese Weise zu viel Phosphor gefunden wird. Es erwies sich als nötig, den Niederschlag der Magnesiafällung, der bromathaltig war, nochmals zu lösen und wieder zu fällen. Die zweite Fällung geschah in der von Woy angegebenen Weise, der Phosphor wurde als $PO_4(NH_4)_3$, $12\,MoO_3$ gewogen. Auf diese Weise wurden gut stimmende Resultate erhalten, die in Tabelle V angeführt sind.

Tabelle V.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechneter P mg	Gefundener P mg	Gefundener P %	Phosphordifferenz in mg
I	47,41	66,02	74,83	113,70	+ 8,81
II	46,40	64,44	63,24	98,13	− 1,20
III	46,30	64,38	63,57	98,77	− 0,81

c) Jodsäure.

Auch hier sind Literaturangaben nicht vorhanden. Zur Feststellung des Reaktionsverlaufes war es erforderlich, das bei der Absorption abgeschiedene Jod titrimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die Absorptionslösung mit Chloroform ausgeschüttelt, und das jodhaltige Chloroform dann wiederum mit einer gemessenen überschüssigen Menge $^1/_{10}$ normaler Thiosulfatlösung geschüttelt. Der Thiosulfatüberschuß wurde schließlich mit $^1/_{10}$ normaler Jodjodkaliumlösung zurücktitriert. Die aus der Titration berechneten Atomverhältnisse P : J finden sich in Tabelle VI. Sieht man von der ersten Analyse ab, von der noch die Rede sein wird, so ergibt sich ein Atomverhältnis von 1 : 1. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:

$$2\,KJO_3 + 2\,PH_3 = KH_2PO_3 + KH_2PO_2 + 2\,J + H_2O.$$

Die Titrationen der Analysen II und III wurden sofort nach der Absorption vorgenommen, während dies bei der ersten zufällig erst nach einigen Tagen geschah. Während dieser Zeit war also die Oxydation noch etwas weiter gegangen, ohne aber bis zur Phosphorsäure zu kommen.

Die Ergebnisse der Titration wurden von der gewichtsanalytischen Bestimmung insofern bestätigt, als in den Absorptionslösungen entweder gar kein Phosphat oder nur Spuren nachgewiesen werden konnten. Wir haben also auch hier wieder einen Beweis dafür, daß bei unvollständiger Oxydation die verschiedensten Oxydationsstufen des Phosphors nebeneinander in der Lösung sein können. Es wurden 2 Analysen durchgeführt, bei denen mit dem erwähnten Erfolg auf Phosphorsäure geprüft wurde. Diese beiden Analysen sind in der Tabelle nicht angeführt.

Zur Bestimmung des in Lösung gegangenen Phosphors wurde die Oxydation durch Zusatz von Brom vervollständigt, in Ammoniak gegeben und mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag erwies sich als durch Jodat verunreinigt und wurde deshalb in Salpetersäure nochmals gelöst und

zum zweiten Mal nach Woy gefällt. Dann ergaben sich die in der Tabelle zusammengestellten Resultate.

Tabelle VI.

	Absorbierte ccm PH_3 bei 0° u. 760 mm	Berechn. Phosphor mg	Gefund. Phosphor mg	Gefund. Phosphor %	Phosphor-differenz in mg	Aus der Titration berechnetes Jod mg	Atomverhältnis P : O	Analyse begonnen nach
I	30,59	42,53	41,93	98,56	—0,60	224,7	1:1,291	5 Tagen
II	44,41	61,75	58,03	93,97	—3,72	247,7	1:0,994	sofort
III	48,53	67,49	66,21	98,11	—1,28	279,4	1:1,012	sofort

3. Silbersalze.

a) Silbernitrat.

Die Angaben in der Literatur über Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Silbernitratlösungen sind in zwei Gruppen zu trennen. Die einen halten den entstehenden Niederschlag für phosphorfrei, die andern weisen beträchtliche Mengen Phosphor darin nach.

Zur ersten Gruppe gehört H. Rose[1], der ohne Angabe der Konzentration der Lösung Silberabscheidung und Bildung von Phosphorsäure annimmt. Ihm folgt W. Hempel[2], indem er angibt, daß nach Fällung des Silbers mit Salzsäure die in Lösung gegangene Phosphorsäure bestimmt werden kann.

Nach P. Kulisch[3] fällt Phosphorwasserstoff aus neutraler, saurer und ammoniakalischer Silberlösung einen schwarzen Niederschlag, der nach kurzer Zeit grau wird und dann schon äußerlich als Gemenge von Silber und einer schwarzen Verbindung zu erkennen ist. Beim Auswaschen mit Wasser soll er vollständig unter Bildung von metallischem Silber, Phosphorsäure und niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors zersetzt werden.

[1] Nach Gmelin Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.
[2] Gasanalytische Methoden, 1913, 222.
[3] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.

Nach Th. Poleck und K. Thümmel[1] erfolgt die Einwirkung auf ganz konzentrierte Silbernitratlösung nach folgenden Formeln:

$$PH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3P,\ 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

und

$$Ag_3P,\ 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + 3HNO_3 + H_3PO_3.$$

Die Umsetzung nach der zweiten Gleichung ist abhängig von der Zeit, ein Teil der phosphorigen Säure oxydiert sich auf Kosten der Salpetersäure zu Phosphorsäure. In verdünnter (3 %iger) Lösung fanden Poleck und Thümmel zunächst einen schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber und weder Phosphorsäure noch phosphorige Säure in der Lösung. Mit der Zeit tritt allmählich Umsetzung zu metallischem Silber und Bildung von Phosphorsäure ein.

Es war also zu prüfen, ob oder unter welchen Bedingungen der Silberniederschlag phosphorfrei erhalten wird, und ob aller in Lösung gegangener Phosphor vollständig zu Phosphorsäure oxydiert ist, und ohne weiteres als solche bestimmt werden kann.

Während der Absorption zeigte es sich, daß bei der ersten Berührung des Gases mit dem Reagens ein schwarzbrauner Niederschlag ausfiel, dessen unterer Teil nach dem Absetzen infolge seiner hellgrauen Farbe als metallisches Silber angesprochen werden mußte, während sich darüber eine schwarze Verbindung absetzte.

Von dem Niederschlag wurde nun teils sofort, teils nach 24 Stunden und teils nach 48 Stunden abfiltriert und Filtrat und Niederschlag dann getrennt behandelt, Die Behandlung des Niederschlags war in allen Fällen gleich. Er wurde mit dem Filter nach sehr sorgfältigem Auswaschen in konzentrierte Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) gebracht und löste sich beim Erwärmen glatt auf. Nachdem vom Papier abfiltriert

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **16**, (1883) 2442.

war, wurde mit einer annähernd berechneten Menge verdünnter Salzsäure das Silber ausgefällt und gewogen. Im Filtrat der Silberfällung wurde die Phosphorsäure nach Woy bestimmt.

Das Filtrat der ersten Analyse wurde anders behandelt als die der übrigen. Um nämlich festzustellen, ob die Lösung Phosphorsäure enthielt, wurden 100 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung mit Salzsäure versetzt, vom Chlorsilber abfiltriert, die Lösung ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiamischung gefällt. Da nun von vornherein angenommen wurde, daß nicht aller Phosphor als Phosphorsäure vorhanden war, wurde eine zweite Probe von 100 ccm mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, der als klebrige Haut am Boden der Schale saß, wurde mit konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und dann nach Woy gefällt. Die erste Probe ergab auf die Gesamtmenge berechnet, 3,83 mg Phosphor, die zweite 4,36 mg. Da nun die Gesamtmenge des in dieser ersten Analyse gefundenen Phosphors gegen die berechnete Menge einen erheblichen Fehlbetrag aufwies, wurde angenommen, daß wegen der großen Flüssigkeitsmenge und dadurch bedingter Verdünnung der Salpetersäure die Oxydation niedrigerer Oxydationsstufen durch Eindampfen mit Salpetersäure unvollständig sein könnte. Aus diesem Grunde wurden die übrigen Filtrate nach Fällung des Silbers mit Brom versetzt und in der mehrfach erwähnten Weise mit Magnesiamischung gefällt. Die gefundenen Phosphormengen waren aber nur um wenige mg höher als die der ersten Analyse, dafür wurde aber im Niederschlag bedeutend mehr Phosphor gefunden, sodaß der Fehler der ersten Analyse wohl hauptsächlich in einem Verlust bei der Analyse des Niederschlags zu suchen ist. Möglicher Weise könnte ja auch besonders viel Phosphor in Lösung gegangen sein, der durch Eindampfen mit Salpetersäure nicht vollständig oxydiert werden konnte.

Die Resultate der beschriebenen Versuche finden sich in Tabelle VII.

Tabelle VII.

Analyse	I	II	III	IV
Absorbierte ccm PH_3 bei 0^0 und 760 mm	34,07	34,35	34,79	34,21
Berechneter P mg	47,37	47,76	48,36	47,57
Im Niederschlag gefunden: Ag mg	861,20	827,90	897,30	919,10
Im Niederschlag gefunden: P mg u. %	29,64 mg = 62,58%	38,12 mg = 79,82%	40,72 mg = 84,22%	40,94 mg = 86,06%
Im Filtrat gefunden: P mg u. %	4,36 mg = 9,20%	7,38 mg = 15,29%	7,18 mg = 14,85%	6,37 mg = 13,39%
Zusammen gefunden: P mg u. %	34,00 mg = 71,78%	45,50 mg = 95,11%	47,90 mg = 99,07%	47,31 mg = 99,45%
Phosphordifferenz in mg	—13,37	—2,26	—0,46	—0,26
Atomverhältnis P:Ag	1:5,32	1:4,99	1:5,34	1:5,56
Analysiert nach:	sofort	sofort	24 Stunden	48 Stunden

Die Tabelle lehrt in erster Linie, daß sich unmittelbar nach der Absorption die Hauptmenge des Phosphors im Niederschlag befindet und daß nur wenig in Lösung gegangen ist, obwohl der Niederschlag sehr sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wurde. Ferner zeigen die Resultate der nach 24 und 48 Stunden ausgeführten Analysen, daß auch nach längerer Zeit immer noch die Hauptmenge des Phosphors im Niederschlag zu suchen ist. Hierdurch wird die von Kulisch angenommene rasche Zersetzlichkeit des Niederschlags mit Wasser widerlegt. Hierauf scheint sich aber gerade Hempel zu stützen, denn er gibt an, daß man nach Ausfällung des überschüssigen Silbers den Phosphor aus der Lösung mit Magnesiamischung fällen kann. Da Hempel weder über

die Konzentration der Silberlösung etwas angibt, die möglicher Weise von Einfluß sein könnte, noch auch darüber, ob man nach erfolgter Absorption erst längere Zeit warten oder erhitzen soll, so muß man annehmen, daß die Zersetzung des Niederschlages fast momentan vor sich gehe, und die Oxydation zu Phosphorsäure dann auch sofort beendet sei. Die Nachprüfung zeigt aber, wie leicht man hier zu falschen Resultaten kommen kann. Außerdem muß festgestellt werden, daß auch der wenige Phosphor, der wirklich in Lösung gegangen ist, noch nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydiert ist, denn ohne weitere Oxydation wurde nur ungefähr die Hälfte gefunden.

Den Verlauf der Reaktion in ganz konzentrierter Lösung haben Poleck und Thümmel in den oben angeführten Gleichungen festgelegt. Sie nehmen Additionsverbindungen von Ag_3P und Metallsalz an und beobachteten eine allmähliche Zersetzung dieser Niederschläge durch Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure, die sich unter dem Einfluß der freien Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydieren soll.

Im vorliegenden Falle, wo es sich um weniger konzentrierte Lösungen handelte (ca. $^1/_1$ normal), kommt aber die Bildung von Additionsverbindungen wohl kaum in Frage, sondern die Reaktion verläuft in erster Linie nach der Gleichung:

$$PH_3 + 3AgNO_3 = Ag_3P + 3HNO_3.$$

Da nun aber, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, einerseits ein höheres Atomverhältnis P : Ag als 1 : 3, das der obigen Gleichung entsprechen würde, gefunden wurde, andrerseits unmittelbar nach der Absorption ein Teil des Phosphors als Phosphorsäure, ein andrer als niedrigere Oxydationsstufe in Lösung gegangen war, so muß Phosphorwasserstoff in geringem Maße sofort nach folgenden Gleichungen oxydiert werden:

$$PH_3 + 8AgNO_3 + 4H_2O = 8Ag + H_3PO_4 + 8HNO_3$$

und

$$PH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3PO_3 + 6HNO_3.$$

Eine weitere Einwirkung des Reagens auf Ag_3P findet offenbar nicht statt, denn der Niederschlag hatte nach 48 Stunden noch keinen Phosphor an die Lösung abgegeben. Andrerseits scheint aber das Silbersalz auf die phosphorige Säure allmählich oxydierend einzuwirken nach:

$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag + 2HNO_3$$

denn, wie die Tabelle zeigt, nimmt der Silbergehalt des Niederschlages zu und zwar nicht nur absolut, sondern auch in seinem Verhältnis zum berechneten Phosphor. Dagegen scheint die freie Salpetersäure an allen diesen Oxydationsreaktionen nicht beteiligt zu sein; wenigstens ließ sich mit Sulfanilsäure und Naphtylamin nach Ilosvay-Lunge[1] keine salpetrige Säure nachweisen, die doch überall da entsteht, wo Salpetersäure oxydierend wirkt.

Vorliegende Resultate wurden mit $^1/_1$ normaler Silbernitratlösung erhalten, die in der Laboratoriumspraxis schon als ziemlich konzentriert gilt. Es wurde bereits erwähnt, daß weder bei Kulisch noch bei Hempel über die Konzentration etwas angegeben ist.

Soll also nach vorangegangener Absorption mit Silbernitratlösung der Phosphor gewichtsanalytisch bestimmt werden, so muß die Oxydation mit Hilfe irgend eines andern Oxydationsmittels vollständig gemacht werden, und zwar nicht nur in der Lösung, sondern vor allem auch im Niederschlag, wenn man gute Resultate erhalten will.

b) Silbersulfat.

Obwohl mit diesem Reagens, sowie mit dem nachfolgenden Silberacetat keine quantitative Einwirkung auf Phosphorwasserstoff erzielt worden war, wurden die Lösungen doch als Beispiele für das Verhalten von Phosphorwasserstoff gegen nitratfreie Silberlösungen untersucht.

---

[1] Ztschr. f. angew. Chem. **3**, (1889) 666.

Literaturangaben sind nicht vorhanden.

Sobald das Gas mit der Lösung in Berührung kam, fiel ein schwarzbrauner Niederschlag aus, über dem die Flüssigkeit gelbgrün getrübt stand. Es war unmöglich, klar zu filtrieren. Trotz wiederholten Zurückgießen auf dasselbe Filter lief stets eine trübe, schwarzbraune Flüssigkeit durch, während auf dem Filter nur geringe Mengen des braunschwarzen Niederschlags zurückblieben. Weder Erwärmen der Flüssigkeit oder längeres Stehenlassen (bis zu 24 Stunden) änderten an dieser Erscheinung nichts. Beim Stehenlassen setzte sich außer dem vorhandenen Niederschlag nichts ab.

Es wurde vermutet, daß ein Teil des Niederschlags kolloidal in Lösung geht. Zu seiner Ausflockung wurden Ammonsalze in der Weise in die Lösung gebracht, daß erst mit Ammoniak versetzt und dann mit Schwefelsäure wieder angesäuert wurde. Erwärmte man nun die Flüssigkeit kurze Zeit, so ließ sich klar filtrieren. Der Niederschlag wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure das Silber gefällt und gewogen, und im Filtrat der Silberfällung nach Woy die Phosphorsäure bestimmt.

Da nach den bei Silbernitrat gemachten Erfahrungen nicht anzunehmen war, daß aller in Lösung gegangener Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert sei, wurde das Filtrat nach Ausfällung des Silbers mit einigen Tropfen Brom versetzt, dann in Ammoniak gegeben und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. (Analyse I, Tab. VIII.)

Bei den folgenden Analysen wurde der Versuch gemacht, durch Kochen der Reaktionsflüssigkeit mit 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd die Oxydation von vornherein zu vollenden. Dieses Ziel wurde zwar auch bei längerem Kochen ($^1/_2$ bis 2 Stunden) nicht erreicht, die trübe Lösung hellte sich aber bei Eintritt der Siedehitze auf, sodaß klar filtriert werden konnte. Die Behandlung von Filtrat und Niederschlag der so behandelten Analysen (II—IV in Tabelle VIII) war dann wie bei Analyse I.

Tabelle VIII.

	Absorbierte cc PH_3 bei 0° u. 760 mm	Berechneter P mg	Im Niederschlag gefundener Ag mg	Im Niederschlag gefundener P mg und %	Im Filtrat gefundener P mg und %	Zusammen gefundener P mg und %	Atomverhältnis[1] P : Ag	Behandlung vor dem Filtrieren
I	16,46	22,33	403,[illegible]	[illegible] mg [illegible]	16,48 mg = 73,64%	21,84 mg = 97,60%	1 : 5,83	mit $NH_3 + H_2SO_4$ erwärmt
II	16,36	22,75	27,48	[illegible] mg = 11,12%	19,31 mg = 84,87%	21,84 mg = 95,99%	1 : 3,12	mit H_2O_2 ½ Stunde gekocht
III	16,36	22,75	23,20	2,24 mg = 9,85 %	20,32 mg = 89,32%	22,56 mg = 99,17%	1 : 2,98	mit H_2O_2 1 Stunde gekocht
IV	17,06	23,73	17,84	1,60 mg = 6,74 %	21,61 mg = 91,07%	23,21 mg = 97,81%	1 : 3,20	mit H_2O_2 2 Stunden gekocht

Da es nicht möglich war, den Niederschlag ohne anderweite Einwirkung von der Lösung zu trennen, so können eigentlich zuverlässige Schlüsse aus diesen Resultaten nicht gezogen werden.

Im Gegensatz zu Silbernitrat wurde hier die Hauptmenge des Phosphors in der Lösung gefunden. Für den im Niederschlag gebliebenen Rest gilt wohl die Gleichung:

I. $2PH_3 + 3Ag_2SO_4 = 2Ag_3P + 3H_2SO_4$

wobei P : Ag = 1 : 3 ist. Zieht man nun bei der ersten Analyse das als Ag_3P vorhandene Silber von der Gesamtmenge ab, und berechnet dann das Atomverhältnis zu dem in Lösung gegangenen Phosphor, so findet man 1 : 7. Hiernach lassen sich die Gleichungen aufstellen:

II. $PH_3 + 4Ag_2SO_4 + 4H_2O = H_3PO_4 + 8Ag + 4H_2SO_4$ (1 : 8)

III. $PH_3 + 3Ag_2SO_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + 6Ag + 3H_2SO_4$ (1 : 6).

Man würde also einen Reaktionsverlauf haben, der dem von Nitrat vollkommen gleicht, nur scheint hier die Reaktion nach

[1] Die Atomverhältnisse beziehen sich bei Analyse I auf den berechneten Phosphor und das gefundene Silber, bei Analyse II—IV auf den im Niederschlag gefundenen Phosphor und das gefundene Silber.

der ersten Gleichung (I) in bedeutend geringerem Maße stattzufinden. Bei der geringen Konzentration der Lösung wäre dies aber sehr merkwürdig. Man wird also wohl annehmen müssen, daß zunächst der Reaktionsverlauf der analoge ist, wie beim Nitrat, also in der Hauptsache nach Gleichung I, daß aber wegen der feinen Verteilung des ausgefallenen Phosphorsilbers dieses bei der weiteren Behandlung mit dem überschüssigen Silbersulfat weiter reagiert hat nach:

$$2Ag_3P + 3Ag_2SO_4 + 6H_2O = 12Ag + 2H_3PO_3 + 3H_2SO_4$$

und

$$2Ag_3P + 5Ag_2SO_4 + 8H_2O = 14Ag + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4.$$

Hierfür sprechen auch die Resultate der mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Analysen. Das Atomverhältnis des im Niederschlag gefundenen Phosphors zum Silber ist hier 1:3, der Niederschlag kann also nur Ag_3P und kein metallisches Silber enthalten.

Da aber hier trotzdem ebensoviel und sogar noch mehr Phosphor in Lösung gegangen ist, so wird offenbar beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd das Ag_3P der Einwirkung des Ag_2SO_4 entzogen, indem die freie Schwefelsäure bei gleichzeitiger Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds das Ag_3P löst. Z. B.:

$$2Ag_3P + 3H_2SO_4 + 6H_2O_2 = 2H_3PO_3 + 3Ag_2SO_4 + 6H_2O.$$

Diese Lösung und Oxydation geht für die feiner verteilte Hauptmenge des Ag_3P zuerst, wenn noch reichlich freie Schwefelsäure vorhanden ist, sehr schnell von statten, dann aber für den Rest des mehr zusammengeballten Niederschlages bei Gegenwart geringer Mengen von freier Schwefelsäure langsamer. Mit wachsender Dauer des Kochens nimmt der Niederschlag immer mehr ab, das Atomverhältnis P:Ag bleibt aber, wie die Tabelle zeigt, immer konstant 1:3.

c) Silberacetat.

Literaturangaben fehlen.

Die Reaktion mit Phosphorwasserstoff ging unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags vor sich, über dem

die Flüssigkeit zunächst klar stand. Nach kurzer Zeit jedoch trübte sie sich und die Lösung zeigte dann ungefähr dasselbe Aussehen wie die Sulfatlösungen. Trotzdem ließ sich hier bedeutend erfolgreicher filtrieren. Da aber immer eine leichte Trübung des Filtrats blieb, wurden die Lösungen wieder mit Wasserstoffsuperoxyd etwa eine Stunde lang gekocht. Hiernach konnte ganz klar filtriert werden.

An den Wandungen der Gaspipette haftete nach dem Herausspülen der Lösung ein leichter schwarzer Spiegel. Ließ man ihn einige Minuten mit etwas Wasser stehen, so verschwand er unter gelbgrüner Trübung des Wassers, das dann zur Hauptmenge gegeben wurde. Die Niederschläge wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure das Silber gefällt und gewogen, und im Filtrat der Silberfällung die Phosphorsäure nach Woy bestimmt.

Die Filtrate wurden nach Ausfällung des Silbers mit Brom versetzt, und aus ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung gefällt. Die Resultate der Analysen sind in Tabelle IX enthalten.

Tabelle IX.

	Absorb. ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berech. Phosphor mg	Im Niederschlag gefund. Ag mg	Im Niederschlag gefundener P mg u. %	Im Filtrat gefundener P mg u. %	Zusammen gefundener P mg u. %	Phosphor-Differenz in mg	Atomverhältnis P : Ag
I	17,28	24,00	213,10	20,50 mg = 92,06%	0,90 mg = 3,75%	21,40 mg = 95,81%	— 1,00	1 : 2,56
II	17,66	24,03	211,50	22,84 mg = 95,06%	Spuren	22,84 mg = 95,06%	— 1,19	1 : 2,53
III	17,12	23,81	224,50	22,31 mg = 93,69%	Spuren	22,31 mg = 93,69%	— 1,50	1 : 2,71
IV	15,70	21,82	184,90	19,97 mg = 91,54%	Spuren	19,97 mg = 91,54%	— 1,85	1 : 2,44

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich hier fast aller Phosphor im Niederschlag befindet. Ein ganz kleiner Teil konnte im Filtrat nachgewiesen werden, doch war es nur bei der ersten

Analyse eine bestimmbare Menge. Die Atomverhältnisse lassen darauf schließen, daß Silber, das zunächst an der Reaktion teilgenommen hat, wieder in Lösung gegangen ist.

Es lag nahe, als richtiges, der Reaktion entsprechendes Atomverhältnis 1:3 anzunehmen. Danach würde die Reaktion verlaufen: $PH_3 + 3C_2H_3O_2Ag = PAg_3 + 3C_2H_4O_2$

Beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd findet dann wahrscheinlich wieder Lösung des gebildeten Ag_3P bei gleichzeitiger Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd statt: z. B. $Ag_3P + 3C_2H_4O_2 + 3H_2O_2 = H_3PO_3 + 3C_2H_3O_2Ag + 3H_2O$. Die Löslichkeit des Ag_3P ist aber nach den Ergebnissen der Analysen in Essigsäure sehr gering, sodaß nach einstündigem Kochen nur sehr kleine Mengen in Lösung gegangen sind. Immerhin wird dadurch das auf die berechnete Phosphormenge bezogene und zu niedrig gefundene Atomverhältnis erklärt. Berechnet man das Verhältnis des im Niederschlag gefundenen Phosphors zu Silber, so erhält man 1:2,9, was also der oben angeführten Gleichung mit 1:3 annähernd entsprechen würde.

d) Ammoniakalische Silberlösung. ($AgNH_3Cl$, konz.)

Ammoniakalische Silberlösung erwähnt in diesem Zusammenhange nur P. Kulisch[1], der hier dieselben Verhältnisse feststellt, wie bei Silbernitratlösung.

Auch hier bildete sich bei Berührung des Gases mit der Lösung sofort ein Niederschlag, der zunächst tiefschwarz war, sich aber sehr schnell grau färbte. Filtrierte man unmittelbar nach der Absorption, so lief die Flüssigkeit trübe durchs Filter, wurde aber die verdünnte Lösung einige Stunden stehen gelassen, so hatte sich der Niederschlag mit silbergrauer Farbe abgesetzt und es ließ sich klar filtrieren. Der Niederschlag wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit verdünnter Salzsäure das Silber gefällt und gewogen, und im Filtrat der Silberfällung nach Woy die Phosphorsäure bestimmt.

[1] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.

Das Filtrat der ersten Absorption wurde auf 250 ccm aufgefüllt und 2 Proben zu 100 ccm in folgender Weise behandelt. In Probe I wurde nach Fällung des Silbers mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt und hieraus der Phosphor bestimmt. Berücksichtigte man den Umstand, daß im Niederschlag nur Spuren Phosphor gefunden wurden, so ergab sich eine bedeutende Differenz gegen die berechnete Menge, sodaß Probe II nach Fällung des Silbers mittels konzentrierter Salpetersäure unter erneutem Zusatz von Salpetersäure auf ein kleines Volumen zur weiteren Oxydation eingedampft wurde. Die Phosphorbestimmung geschah dann nach Woy. In dieser Weise wurden dann auch die Filtrate der übrigen Absorptionen behandelt. In Tabelle X sind von I—III die Resultate der so durchgeführten Analysen zusammengestellt.

Bei der in der Tabelle an vierter Stelle angeführten Analyse wurde unmittelbar nach der Absorption die Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern 3%igem Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Hierbei wurde bei Siedehitze der Niederschlag sofort silbergrau und es konnte klar filtriert werden. Die weitere Behandlung der Analyse war dann wie bei den übrigen.

Tabelle X.

	Absorb. ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechn. P mg	Im Niederschlag gefund. Ag mg	Im Niederschlag gefundener P mg und %	Im Filtrat gefundener P mg und %	Phosphordifferenz in mg	Atomverhältnis P : Ag	Behandlung der Analyse
I	34,52	48,00	1253	Spuren	47,60 mg = 99,17%	−0,40	1:7,45	nach 15 Stunden
II	34,95	48,77	1277	Spuren	47,95 mg = 98,31%	−0,82	1:7,53	nach 15 Stunden
III	34,54	48,03	1274	0	47,93 mg = 99,79%	−0,10	1:7,63	nach 15 Stunden
IV	34,84	48,45	551,6	0	49,27 mg = 101,7%	+0,82	1:3,82	sofort mit H_2O_2 gekocht

Die Reaktion ist hier ähnlich wie bei Silbernitrat. Aus dem Verhalten des Niederschlags und aus den Resultaten der ersten drei Analysen geht aber hervor, daß der schwarze Niederschlag von Ag_3P hier weit weniger beständig ist als dort. Nach 15 Stunden wurden in allen drei Analysen im Niederschlag nur noch Spuren Phosphor gefunden, die Umsetzung war also nach dieser Zeit fast beendet. Daß sie aber auch hier nicht momentan eintritt, dafür spricht die zuerst tiefschwarze Farbe des Niederschlags und der Umstand, daß sich nicht klar filtrieren ließ. Dies weist darauf hin, daß während dieser Operation noch eine Abscheidung von metallischem Silber stattfindet, das in der anfangs sehr feinen Verteilung durchs Filter geht. Der Verlauf der Reaktion kann hiernach folgendermaßen formuliert werden.

I. $PH_3 + 3\,AgNH_3Cl = PAg_3 + 3\,NH_4Cl.$

II. $PAg_3 + 5\,AgNH_3Cl + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 8\,Ag + 5\,NH_4Cl.$

Nach diesen Gleichungen müßte nach vollendeter Oxydation des Ag_3P das Atomverhältnis $P:Ag = 1:8$ gefunden werden. Wie die Tabelle zeigt, war es aber im Mittel nur 1:7,5. Demnach konnte die Oxydation noch nicht vollständig bis zur Phosphorsäure geführt haben, sodaß ein kleiner Teil des Ag_3P nach

$$Ag_3P + 3\,AgNH_3Cl + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 6\,Ag + 3\,NH_4Cl$$

nur bis zur phosphorigen Säure oxydiert wird. Übereinstimmend hiermit wurde ja auch im Filtrat der ersten Analyse ohne weitere Oxydation zu wenig Phosphor gefunden, was eben darin begründet ist, daß ein Teil noch als phosphorige Säure vorhanden war.

Bei der mit Wasserstoffsuperoxyd gekochten vierten Analyse ist der Reaktionsverlauf so zu denken, daß zunächst ein kleiner Teil des Ag_3P nach den oben genannten Gleichungen unter Silberabscheidung weiter oxydiert wird, bis das Ag_3P durch die kräftigere Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds dem Einfluß des Silbersalzes entzogen wird. Hierdurch

wird das Atomverhältnis höher gefunden, als es bei der ausschließlichen Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd nach

$$2\,Ag_3P + 3\,H_2O_2 = 6\,Ag + 2\,H_3PO_3$$

oder

$$2\,Ag_3P + 5\,H_2O_2 = 6\,Ag + 2\,H_3PO_4 + 2\,H_2O$$

sein dürfte.

Ammoniakalische Silberlösung, die sich auch bei der gasvolumetrischen Bestimmung bewährt hat, läßt sich also verwenden, um nach erfolgter vollständiger Oxydation die Phosphorsäure in der Lösung zu bestimmen und daraus den Prozentgehalt eines Gases an Phosphorwasserstoff zu berechnen.

Auf der Wägung des abgeschiedenen Silbers würde sich dagegen nur eine sehr unzuverlässige Bestimmung gründen lassen.

4. Quecksilbersalze.

a) Mercuronitrat.

Nach H. Rose[1] bildet sich bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Merkuronitrat eine Verbindung von Metallphosphid und Metallsalz.

Die Absorptionen verliefen unter Abscheidung von schwarzbraunen Niederschlägen. Nach dem Abfiltrieren lösten sich diese beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure glatt auf. Die Hauptmenge der Säure wurde auf dem Wasserbad weggedampft und die Lösung dann mit Wasser verdünnt. Das Quecksilber wurde nun mit Schwefelwasserstoff gefällt und in üblicher Weise als HgS zur Wägung gebracht. Das Filtrat der Quecksilberfällung wurde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und dann nach Woy die Phosphorsäure bestimmt.

Die Filtrate wurden mit negativem Erfolg auf Phosphor geprüft.

Die Resultate von vier durchgeführten Analysen stellt Tabelle XI zusammen.

[1] Nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie.

Tabelle XI.

	Absorb. ccm PH_3 bei 0° u. 760 mm	Berechneter P mg	Im Niederschlag gefunden mg Hg	Im Niederschlag gefundener P mg und %	Phosphordifferenz in mg	Atomverhältnis P : Hg
I.	17,09	23,76	1110	23,39 mg = 98,47 %	− 0,37	1 : 7,25
II.	16,40	22,80	1007	23,02 mg = 100,9 %	+ 0,22	1 : 6,84
III.	17,07	23,65	989,5	23,90 mg = 101,1 %	+ 0,25	1 : 6,47
IV.	16,25	22,59	1004	22,14 mg = 98,02 %	− 0,45	1 : 6,88

Die Tabelle zeigt, daß sich der gesamte Phosphor im Niederschlag befindet.

Da die Lösung sich als phosphorfrei erwies, würde die zu erwartende Reaktionsgleichung nach den Untersuchungen von Rose die folgende sein:

$$PH_3 + 3Hg_2(NO_3)_2 = PHg_3,\ 3(HgNO_3) + 3HNO_3$$

oder nach moderner Auffassung:

$$PH_3 + 3Hg_2(NO_3)_2 = P(-Hg-Hg-NO_3)_3 + 3HNO_3.$$

Aus den obigen Analysen geht jedoch hervor, daß von diesem Niederschlag immer noch etwas Merkurosalz adsorbiert wird, und daher der Betrag für Quecksilber etwas zu hoch ausfällt. Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß doch ein Teil des Phosphors bis zur Phosphorsäure weiter oxydiert wird. Da aber diese in der Lösung nicht gefunden werden konnte, so müßte sie nach Umsetzung mit Merkuronitrat als Merkurophosphat in dem Niederschlage enthalten sein. Die Reaktionsgleichung für diesen Teil des Vorganges wäre:

$$2PH_3 + 11Hg_2(NO_3)_2 + 8H_2O = 2Hg_3PO_4 + 16Hg + 22HNO_3.$$

Da hier auf ein Atom Phosphor elf Atome Quecksilber kommen, so ließe sich damit die Tatsache erklären, daß im Niederschlage mehr Quecksilber gefunden wird, als der zuerst angeführten Gleichung entspricht.

Wegen der allerdings nur geringen Schwankungen in der Zusammensetzung des Niederschlages ist es nicht möglich, aus einer direkten Wägung desselben ohne weiteres einen Schluß auf die Größe des Phosphorgehalts zu ziehen, sondern der Phosphor muß nach Oxydation mit Salpetersäure als Phosphat bestimmt werden.

b) Merkurichlorid.

Nach Rose wirkt Phosphorwasserstoff auf Sublimatlösung unter Bildung eines gelben, aus Metallphosphid und Merkurochlorid bestehenden Niederschlages ein.

Dieser gelbe Niederschlag wurde auch hier erhalten. Es wurde abfiltriert und der Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) übergossen und erhitzt. Hierbei wurde die Vorsichtsmaßregel gebraucht, die Dämpfe abzusaugen und durch Natronlauge zu leiten, um etwa weggehendes flüchtiges Quecksilbersalz auf diese Weise festzuhalten. Nach einigem Erhitzen trat Lösung ein unter Chlorentwickelung. Die Hauptmenge der Säure wurde weggedampft, ohne daß in der Natronlauge eine Fällung beobachtet wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und als HgS gewogen. Das Filtrat der Quecksilberfällung wurde gekocht und die Phosphorsäure nach Woy bestimmt.

Die Filtrate wurden mit Molybdän auf Phosphorsäure geprüft und erwiesen sich teils als phosphorfrei, teils gaben sie eine Gelbfärbung der Lösung, ein Zeichen, daß sie ganz minimale Spuren Phosphor enthielten.

In einigen Fällen wurde der Niederschlag vor dem Lösen mit Ammoniak übergossen. Dabei nahm er nach und nach graue Farbe an, wodurch sich die Gegenwart von kleinen Mengen Merkurosalz anzeigte.

Die Resultate von 5 Analysen finden sich in Tabelle XII.

Tabelle XII.

	Absorb. ccm PH_3 bei 0° und 760 mm	Berechn. Phosphor mg	Im Niederschlag gefund. mg Hg	Im Niederschlag gefundener P mg u. %	Im Filtrat gefundener P	Phosphordifferenz in mg	Atomverhältnis P : Hg
I	16,97	23,60	484,6	23,71 mg = 100,5 %	0	+ 0,11	1 : 3,18
II	17,48	24,31	507,6	24,29 mg = 99,91 %	0	— 0,02	1 : 3,23
III	16,72	23,25	477,8	23,32 mg = 100,30 %	0	+ 0,07	1 : 3,18
IV	17,13	23,71	485,6	23,56 mg = 99,38 %	Spuren	— 0,15	1 : 3,17
V	16,72	23,25	505,4	22,87 mg = 98,37 %	Spuren	— 0,38	1 : 3,36

Nach den ermittelten Atomverhältnissen kann man zunächst die Formel aufstellen:

$$PH_3 + 3\,HgCl_2 = P\begin{matrix}HgCl\\HgCl\\HgCl\end{matrix} + 3\,HCl,$$

die einem Atomverhältnis P : Hg = 1 : 3 entsprechen würde. Nun wurde aber einerseits ein etwas höheres Atomverhältnis gefunden, andrerseits wurde im Niederschlag Merkurosalz in allerdings sehr kleinen Mengen, und in der Lösung Spuren Phosphor nachgewiesen. Es muß also neben der oben formulierten Hauptreaktion in ganz geringem Maße auch eine Nebenreaktion stattfinden, bei der sich etwas Merkurosalz bildet und etwas Phosphor in Lösung geht. Für diese Nebenreaktion kann die Gleichung aufgestellt werden:

$$PH_3 + 8\,HgCl_2 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 8\,HCl + 4\,Hg_2Cl_2.$$

Da hier auf 1 Phosphor 8 Quecksilber kommen, ist es erklärlich, daß bei der Analyse des Niederschlags mehr

Quecksilber gefunden wird, obgleich in der Lösung der Phosphor kaum nachweisbar ist. Für diese Annahme, die ja auch den Roseschen Angaben entspricht, sollte einen weiteren Anhalt die Ermittelung des Atomverhältnisses P:Cl bieten. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß der gut ausgewaschene Niederschlag auf dem Filter bei 80° oder über Schwefelsäure getrocknet wurde und dann mit Soda und Salpeter geschmolzen wurde. Beim Schmelzen entwich das Quecksilber vollständig. Die Schmelze wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Chlor mit Silbernitrat gefällt und bestimmt. Dabei lieferte die Analyse einen höheren Wert, bei der der Niederschlag nur über Schwefelsäure getrocknet worden war. Es schien also, daß beim Trocknen bei 80° Chlorverluste eingetreten waren, und es wurde befürchtet, daß dies auch noch beim Schmelzen der Fall sein könne. Um solchen Verlusten durchaus vorzubeugen, würde bei einer dritten Analyse die Chlorbestimmung nach Carius im Bombenrohr ausgeführt. Der hierbei gefundene Wert war noch etwas höher als der der zweiten Analyse und wurde bei der Berechnung des Atomverhältnisses P:Cl zugrunde gelegt. Es ergab sich 1:3,7.

Es ist also anzunehmen, daß auch etwas Merkurichlorid von dem Niederschlage adsorbiert ist und somit Veranlassung gibt, daß der Chlorgehalt höher ist, als der Hauptformel entspricht.

Für die Bestimmung des Phosphors kommen diese Reaktionen kaum in Frage. Sie würden erst dann zu berücksichtigen sein, wenn bedeutend größere Mengen Phosphorwasserstoff absorbiert wurden, als es hier der Fall war.

c) Alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung. (Neßlers Reagens).

Über den Reaktionsverlauf bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung sind bereits von Lemoult[1] eingehende Untersuchungen angestellt

[1] Comptes rendus **139**, (1904) 478.

worden, sodaß sich eine Untersuchung der Lösung in dieser Hinsicht erübrigte.

Für die quantitative Bestimmung von Phosphorwasserstoff eignet sich das Reagens wenig. Wie Lemoult nachwies, und wie an der Hand einiger qualitativer Prüfungen hier bestätigt wurde, hat der Niederschlag keine einheitliche Zusammensetzung. Schon der allmähliche Übergang seiner Farbe von rotbraun in olivgrün deutete auf eine weitgehende Veränderlichkeit. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure löste er sich unter Rotfärbung und starker Jodentwickelung auf. Die Lösung enthielt Quecksilber und Phosphorsäure. In dem von dem Niederschlage abfiltrierten Filtrat konnte mit Molybdän ebenfalls Phosphorsäure nachgewiesen werden. Jedoch hingen die Mengenverhältnisse, in denen Quecksilber und Phosphor im Niederschlag und Phosphorsäure in der Lösung gefunden wurden, davon ab, wann analysiert wurde. Filtrierte man unmittelbar nach der Absorption, so enthielt der Niederschlag verhältnismäßig wenig Quecksilber und viel Phosphor, während im Filtrat nur Spuren Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten. 12 Stunden nach der Absorption hatte das Quecksilber im Niederschlag zugenommen und der Phosphor abgenommen, gab aber dafür im Filtrat einen größeren Niederschlag. Nach 24 Stunden hatte sich das Verhältnis noch mehr in diesem Sinne verschoben, und nach 5 Tagen wurde im Niederschlag sehr viel Quecksilber und immer noch deutliche Spuren Phosphor gefunden, während jetzt das Filtrat sehr reichlichen Phosphatniederschlag ergab.

Hieraus geht hervor, daß weder durch Wägung des Niederschlags, noch durch Bestimmung des in Lösung gegangenen Phosphors ein Schluß auf den absorbierten Phosphorwasserstoff gezogen werden kann. Es müßte vielmehr der im Niederschlag befindliche Phosphor, wie auch der in Lösung gegangene bestimmt werden, um richtige Werte zu erhalten.

Dies erscheint aber für eine praktisch gut verwendbare Methode zu umständlich.

5. Kupfersalze.

Mit Ausnahme von salzsaurer Kupferchlorürlösung hatten die untersuchten Kupferlösungen keine quantitative Absorption ergeben. Aber auch dieses Reagens, das ja 50 % konzentrierte Salzsäure enthielt, eignet sich wenig für die gewichtsanalytische Bestimmung von Phosphorwasserstoff. Man hätte sowohl für die Bestimmung mit Magnesiamischung, als auch für die Bestimmung nach Woy vorher die Lösung einzudampfen, denn in dem einen Falle würde die im Vergleich zum vorhandenen Phosphor ungeheure Menge von Ammonsalzen sehr störend wirken, im andern müßte eine möglichst chlorfreie Lösung vorliegen. Nach allen bisherigen Erfahrungen sind aber beim Eindampfen einer Lösung, die Phosphor in niedrigeren Oxydationsstufen enthält, stets Verluste zu erwarten, sodaß das Reagens nur für die gasvolumetrische Bestimmung zu empfehlen ist.

Der Reaktionsverlauf ist von J. Riban[1] studiert. Es sei noch erwähnt, daß bei den Absorptionen ein Niederschlag erst dann in ganz geringer Menge sichtbar wurde, nachdem mehrere Absorptionen mit derselben Menge Lösung ausgeführt worden waren.

Kupfersulfatlösung und ammoniakalische, mit Hydroxylamin reduzierte Kupfersulfatlösung reagierten unter Bildung eines schwarzen Niederschlags, der bei ammoniakalischer Kuprolösung aus einer Phosphor-Kupferverbindung bestand, die nicht näher untersucht wurde. Bei Kupfersulfatlösung waren deutlich rote Flitterchen von metallischem Kupfer neben einer schwarzen Verbindung erkennbar. Diese enthielt Phosphor, der durch Lösen des Niederschlags in konzentrierter Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert wurde und nach Ausfällung des Kupfers nach Woy bestimmt wurde.

In der vom schwarzen Niederschlag abfiltrierten Lösung wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt und die Phosphorsäure nach Woy bestimmt.

---

[1] Comptes rendus **88** (1879) 581.

Im Niederschlag wurden 5,70 mg Phosphor, in der Lösung 12,50 mg gefunden. Die berechnete Menge betrng 23,99 mg, sodaß im ganzen 75,86 % des Phosphors gefunden wurden. Der fehlende Phosphor würde als niedrigere Oxydationsstufe im Filtrat zu suchen sein.

Hinsichtlich des Reaktionsverlaufs sei auf die Untersuchungen von P. Kulisch[1] und A. Joannis[2] verwiesen.

Fehlingsche Lösung reagierte zunächst ebenfalls unter Bildung eines schwarzen Niederschlags, der sich aber bald rot färbte und zwei Stunden nach der Absorption nur aus Kupferoxydul bestand. Es wurde filtriert und das Oxydul im Sauerstoffstrom oxydiert und gewogen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle XIII.

	Berechneter P mg	Gefundenes Cu mg	Atomverhältnis P : Cu
I	26,49	172,40	1 : 3,178
II	27,36	171,10	1 : 3,054
III	27,55	165,20	1 : 2,928

Das Mittel aus den Atomverhältnissen ist 1 : 3,05 und entspricht einer Reaktion $2\,PH_3 + 6\,CuO = 2\,H_3PO_3 + 3\,Cu_2O$. Übereinstimmend hiermit verlief die Prüfung auf Phosphorsäure im Filtrat negativ.

Abgesehen von der nicht quantitativen Absorption durch Fehlingsche Lösung würde man also aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls einen annähernden Schluß auf den absorbierten Phosphorwasserstoff ziehen können.

6. Kaliumpermanganat.

Das Verhalten von Phosphorwasserstoff gegen Kaliumpermanganat wurde von Jones[3] untersucht, welcher das Gas

[1] Lieb. Ann. **231** (1885) 327.
[2] Comptes rendus **128** (1899) 1322.
[3] J. Chem. Soc. **33** (1878) 95.

durch mehrere mit der Lösung beschickte Waschflaschen leitete, bis die Permanganatfarbe verschwunden war, und dann den Inhalt der Waschflaschen analysierte. Er kam dabei zu dem Resultat, daß nach den Gleichungen:

I. $6\,KMnO_4 + 4\,H_3P = 3\,Mn_2O_3 + 2\,K_2HPO_3 + 2\,KH_2PO_3 + 3\,H_2O$

II. $2\,KMnO_4 + H_3P = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O$

ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure entsteht.

Bei der völligen Reduktion des Permanganats und bei überschüssigem Phosphorwasserstoff, war es wohl selbstverständlich, daß der Phosphor nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydiert werden konnte. Es wäre vielmehr nicht zu verwundern, wenn man unter diesen Umständen außer der phosphorigen Säure auch noch niedrigere Oxydationsstufen finden würde.

Die Konzentration der angewandten Permanganatlösung scheint dabei ohne Bedeutung zu sein, da Jones über dieselbe nichts angibt.

Wie bereits erwähnt, waren im Gegensatz zu der Arbeitsweise von Jones die von mir gewählten Versuchsbedingungen derart, daß eine verhältnismäßig kleine Gasmenge mit einem großen Überschuß des Absorptionsmittels geschüttelt wurde, und außerdem wurde außer der neutralen Permanganatlösung auch eine mit Schwefelsäure angesäuerte in den Bereich der Untersuchung gezogen. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß die dabei gefundenen Resultate mit denen von Jones differieren konnten.

Zum Studium der Reaktion wurde daher versucht, die bei der Absorption verbrauchte Menge Permanganat titrimetrisch und den in Lösung gegangenen Phosphor gewichtsanalytisch zu bestimmen. Angewandt wurden für jede Absorption 100 ccm $^1/_2$ normale Kaliumpermanganatlösung, bezw. eine solche mit 30 ccm 30%iger Schwefelsäure angesäuerte, die nach erfolgter Absorption mit Schwefelsäure versetzt, erwärmt und mit $^1/_2$ normaler Oxalsäure titriert wurden. Hierbei ergab sich

für je ein Mol der aus der gasvolumetrischen Bestimmung bekannten Menge Phosphorwasserstoff ein Verbrauch von 7—8 Atomen Sauerstoff, während zur völligen Oxydation nur 4 nötig gewesen wären. Es zeigte sich also, daß bei dem großen Überschuß des angewandten Permanganats wegen der beim Erwärmen der sauren Lösung abgegebenen Sauerstoffmengen eine derartige Arbeitsweise zu ganz unbrauchbaren Resultaten führen muß. Aus diesem Grunde wurde nunmehr die Reaktionsflüssigkeit aus der Gaspipette direkt in überschüssige heiße Oxalsäure einfließen gelassen, die mit Schwefelsäure versetzt war. Dann wurde die Pipette mit der nunmehr farblosen Lösung ausgespült, sorgfältig nachgewaschen und nun der Überschuß von Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Die aus der Titration ermittelten Atomverhältnisse P:O finden sich in der Tabelle und liegen nahe an 1:4. Sie sind etwas höher, was wohl Analysenfehlern, bei der ersten Analyse, die in schwefelsaurer Lösung ausgeführt wurde, wohl auch dem bei der Absorption erlittenem Sauerstoffverlust zuzuschreiben ist. Da nun außerdem auch die Gewichtsanalyse ergab, daß sogut wie aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert war, so lassen sich folgende Gleichungen für den Verlauf der Reaktion aufstellen:

I. $3\,PH_3 + 8\,KMnO_4 + 4\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 8\,MnO_2 + 8\,KOH$

II. $5\,PH_3 + 8\,KMnO_4 + 12\,H_2SO_4 = 5\,H_3PO_4 + 8\,MnSO_4 + 4\,K_2SO_4 + 12\,H_2O.$

Hierbei ist anzunehmen, daß die Reaktion nur bei großem Überschuß von Schwefelsäure vollständig nach der zweiten Gleichung, also ohne Bildung eines Niederschlags, verläuft, denn auch in schwefelsaurer Lösung wurde ein geringer Manganniederschlag beobachtet.

Die Gewichtsanalyse wurde in der Weise ausgeführt, daß die titrierten, etwas eingedampften Lösungen mit Salpetersäure versetzt wurden, und die Phosphorsäure dann nach Woy bestimmt wurde. Es ergaben sich etwas zu niedrige Werte, jedoch waren die Differenzen so klein, daß die titri-

metrisch gefundene vollständige Oxydation zu Phosphorsäure nicht bezweifelt werden konnte.

Tabelle XIV.

Analyse	I	II	III
Absorbierte ccm PH_3, 0°, 760 mm	16,92	17,28	16,87
Berechneter Phosphor, mg	23,53	24,02	23,46
Gefundener Phosphor, „	22,93	23,13	22,45
Phosphordifferenz in „	— 0,60	— 0,89	— 1,01
Atomverhältnis P : O	1:4,176	1:4,055	1:4,103

D. Zusammenfassung.

I. Bei Anwendung von konzentrierter, ausgekochter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit hält sich Phosphorwasserstoff in den erwähnten „Flaschengasometern“ lange Zeit fast unverändert.

II. Konzentrierte Kochsalzlösung kann auch zur Füllung der Gasbürette bei der Ausführung gasvolumetrischer Bestimmungen von Phosphorwasserstoff dienen.

III. Als gute Absorptionsmittel erwiesen sich:

1. $^1/_2$ normale Jodjodkaliumlösung.
2. Gesättigtes Bromwasser oder mit Salzsäure angesäuerte ca. $^1/_5$ normale Kaliumbromid-bromatlösung.
3. 0,16%iges Chlorwasser
4. 1,5%ige Natriumhypochloritlösung.
5. Gesättigte neutrale Kaliumjodatlösung.
6. $^1/_1$ normale Silbernitratlösung.
7. Konzentrierte amoniakalische Chlorsilberlösung.
8. 2%ige Merkuronitratlösung.
9. 2—7%ige Merkurichloridlösung.
10. Alkalische Kaliumquecksilberjodidlösung.
11. Salzsaure Kupferchlorürlösung.
12. $^1/_2$ normale Kaliumpermanganatlösung.
13. Konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure mit Zusatz von arseniger Säure.

IV. Weniger gut absorbierten:

1. $^1/_{10}$ normale Jodjodkaliumlösung.
2. Verdünntes Bromwasser,
3. Gesättigte Kaliumbromatlösung.
4. $^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung.
5. Gesättigte Silbersulfat- und Silberacetatlösung.
6. Neutrale und schwefelsaure Kupfersulfatlösung.
7. Ammoniakalische Kuprolösung.
8. Fehlingsche Lösung.
9. Bichromatlösungen.

V. Ganz oder fast ohne Einwirkung auf das Gas blieben:

1. Gesättigte Kaliumchloratlösung.
2. Ferrichlorid- und Ferritartratlösung.
3. 30%ige Ferricyankaliumlösung, 10%ige Ammoniumpersulfatlösung und 3%iges Wasserstoffsuperoxyd.

VI. Durch Bromlösung, schwefelsaure Kaliumbromatlösung und Kaliumpermanganatlösung in den angeführten Konzentrationen wird Phosphorwasserstoff direkt zu Phosphorsäure oxydiert und kann ohne weiteres in der beschriebenen Weise gefällt werden. Genügend konzentrietes Chlorwasser würde auch zu Phosphorsäure oxydieren, muß aber wegen der Entzündungsgefahr in geringerer Konzentration verwendet werden.

VII. In den weitaus meisten Fällen ist die Oxydation eine unvollkommene und muß erst durch andere Oxydationsmittel vervollständigt werden, bevor aus der Phosphorsäurebestimmung ein Schluß auf die ursprünglich vorhandene Phosphorwasserstoffmenge gezogen werden kann. Besonders ist dies für Silbernitratlösung zu beachten, da hier eine gegenteilige Anschauung Eingang in die Lehrbücher gefunden hat.

VIII. Wegen der großen Flüchtigkeit des Chlor und Brom sind diese nicht geeignet, um durch Titration den Verbrauch derselben festzustellen, und daraus indirekt den absorbierten Phosphorwasserstoff zu berechnen. Bei Kaliumpermanganat würde wegen des großen Überschusses des Oxydationsmittels ein derartiger Versuch keine genauen Resultate geben; in

schwefelsaurer Lösung ist aber infolge der bei der Absorption stattfindenden Sauerstoffentwicklung eine derartige Bestimmung direkt fehlerhaft.

Bei allen übrigen untersuchten Absorptionsmitteln findet niemals ein einheitlicher Reaktionsverlauf statt, und daher führt eine Titration derselben oder bei Metallsalzen ein Wägen des Niederschlags nicht zu dem gewünschten Ziele.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. E. Beckmann und
Herrn Prof. Dr. C. Paal,

danke ich für das Interesse und die wohlwollende Förderung während meines Studiums herzlich.

Herr Dr. H. Reckleben

gab die Anregung zu dieser Arbeit. Ihm spreche ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Walter Haase, wurde am 25. Februar 1886 in Frankenberg i. Sa. geboren und bin evangelisch-lutherischer Konfession. Ich besuchte in Leipzig die höhere Bürgerschule und hiernach das König-Albert-Gymnasium. Ostern 1905 bestand ich die Reifeprüfung. Ich studierte zunächst an der Kgl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden Bauingenieurwissenschaften, wandte mich aber mit Beginn des Wintersemesters 1910/11 dem Studium der Chemie an der Universität Leipzig zu.

Meiner militärischen Dienstpflicht genügte ich vom 1. Okt. 1905 bis 1. Okt. 1906 beim 8. Kgl. Sächs. Infanterie-Regiment „Prinz Johann Georg“ Nr. 107 in Leipzig.

Während der Ferien hatte ich Gelegenheit, in industriellen und wissenschaftlichen Laboratorien praktisch zu arbeiten.